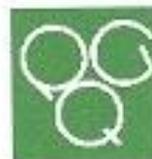


**TRANSFORMANDO DEJETOS DE PET
EM MATERIAIS DE
IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA**

Marcelo Gonçalves Rosmaninho



CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA -ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

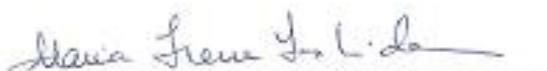


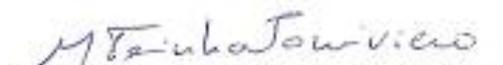
"Transformando Dejetos de PET em Materiais de Importância Tecnológica"

Marcelo Gonçalves Rosmaninho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa Maria Helena de Araújo - Orientadora
UFMG


Profa Maria Irene Yoshida - Co-Orientadora
UFMG


Profa Maria Terezinha Caruso Sansiviero
UFMG


Prof. José Danilo Ayala
UFMG

Belo Horizonte, 29 de março de 2005.

MARCELO GONÇALVES ROSMANINHO

**TRANSFORMANDO DEJETOS DE PET EM
MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA**

**Dissertação apresentada ao Departamento
de Química, ICEx, UFMG, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química – Química Inorgânica.**

**Orientadora: Maria Helena Araujo
Co-orientadora: Maria Irene Yoshida
Colaborador: Rochel Montero Lago**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

BELO HORIZONTE

Março / 2005

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

12/07/05

806205-06

R821t Rosmaninho, Marcelo Gonçalves
2005 Trnsformando dejetos de PET em materiais de
importância tecnológica / Marcelo Gonçalves
D Rosmaninho. - Belo Horizonte: UFMG, ICEX, DQ, 2005.
134f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araújo.

Co-orientadora: Maria Irene Yoshida

Colaborador: Rochel Montero Lago

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia p.119-127.

1 - Química inorgânica. 2 - Química Ambiental -
Teses. 3 - Reciclagem. I - Título II - Orientador III
Co-orientador

**Dedico esta dissertação a minha família, aos
meus queridos amigos e a meu anjo amado.
E também ao recém chegado mano Artur.**

AGRADECIMENTOS

À Professora Maria Helena Araujo, minha querida, amada e idolatrada chefinha, pela orientação, confiança, dedicação e, principalmente, paciência. Além de tudo e especialmente, pela amizade e carinho.

À Professora Maria Irene Yoshida, ou Irene Sensei, pela orientação, carinho, dedicação, confiança, amizade e paciência. E também pelas dicas de japonês e incentivo ao meu interesse pela língua e pela cultura nipônica.

Ao querido Professor Rochel Montero Lago, ou Rochel Sensei, por acreditar em mim, pelo apoio constante, orientação, confiança, dedicação, amizade e paciência.

Às queridas alunas de iniciação científica Gilmara Ferreira, Elida Gonçalves e Érika Jardim, pela grande ajuda prestada, sem a qual esta dissertação não seria possível, e também pela amizade e dedicação.

A todos os membros do Grupo de Catálise e Química Ambiental, com os quais convívio sempre agradável e bem humorado gerou boas amizades. E também pelo apoio e auxílio em diversos momentos do trabalho.

A Roberto Couceiro Lois, que além da amizade e paciência em aturar minhas lamentações, ainda se dispôs a auxiliar na realização das análises por DRX.

Ao Senhor Tsuneo Yoshida-San, pela tradução do resumo deste trabalho para o idioma japonês.

A todos que em algum momento me apoiaram, seja com palavras de incentivo ou com auxílio direto.

Aos vários professores e mestres que foram parte responsável por meu crescimento durante esta minha vida, não somente na UFMG mas também nos anos anteriores.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Em especial ...

À minha família, em especial aos meus pais, Dilma e Francisco, ao meu irmão Cláudio e a minha tia Ivete, não somente por minha existência, mas pelo amor, compreensão e tudo mais que já fizeram e ainda farão por mim.

Aos Quatro Elementos que constituem minha vida, meus grandes amigos de longa data, Dani (Ar), Lucci (Água), Kate (Fogo) e Roberto (Terra), pela amizade, apoio, carinho, etc. Por serem as velas que me impulsionam ao futuro e as âncoras que me seguram em momentos de tormenta.

A minha querida e amada Dani, pelo amor, amizade, compreensão e esperança. Anjo cuja luz sempre iluminará meu caminho, mesmo que ela esteja distante fisicamente.

A todos colegas, amigos e aliados, em todos os mundos, tempos e existências, por darem sentido a minha vida, por me darem força para continuar, por me mostrarem a verdade, por existirem.

Aos inimigos, por mostrarem meus defeitos de forma mais intensa do que faria qualquer amigo, e por ajudarem também em minha evolução espiritual, para que um dia me torne uma pessoa melhor.

Aos grandes mestres da humanidade, cientistas, filósofos ou pessoas comuns, que com sua contribuição ajudaram na evolução e na visão da humanidade como um todo.

Aos mestres ficcionais, mas que mesmo imaginários transmitem sabedoria ao mundo. Em especial ao Mestre dos Magos, ao Oráculo, ao grande Takuan-Sama, ao mestre Yoda e ao insuperável Gandalf.

Ao Desconhecido, sem o qual a vida seria muito monótona, e nós cientistas não teríamos muito o que fazer.

E, por fim, a Allah, Brahman, Mãe Gaia, Deus, Deusa ou qualquer outro nome que se queira dar ao Inominável.

RESUMO

O poli(etilenotereftalato) (PET) é um poliéster termoplástico produzido a partir do ácido tereftálico e do etilenoglicol. Este plástico possui alta resistência mecânica e química, baixa densidade, impermeabilidade a gases e baixo custo de produção. Devido a estas propriedades, o PET é um dos materiais mais largamente utilizados pelas indústrias de todo o mundo, principalmente para a fabricação de embalagens para bebidas. Apesar de todos seus benefícios, o aumento no uso de PET também gera um problema ambiental: o descarte deste material.

Para tentar resolver o problema do acúmulo de dejetos de PET, muito tem sido estudado a respeito da reciclagem deste polímero, e a taxa de reciclagem deste material vem crescendo muito nos últimos anos. Entretanto, a maior parte do PET reciclado é utilizado para a fabricação de produtos de baixo valor agregado.

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre o processo de hidrólise do PET, em meio ácido, básico ou neutro, e a possibilidade de utilizar este material hidrolisado como base para materiais de importância tecnológica e maior valor agregado, mais especificamente, como uma resina de troca iônica. Este estudo foi dividido em duas partes principais:

A primeira é um estudo cuidadoso do processo de hidrólise realizado com diferentes condições, visando a produção de um material com propriedades adequadas ao uso como trocador de íons. Nesta etapa, os diferentes materiais produzidos foram caracterizados através de grau de hidrólise (perda de massa), presença de grupos ácidos (titulação), espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica (TG/DTG, DSC e TMA) e difração de raios X. Observou-se grande diferença entre os materiais produzidos por hidrólise ácida e por hidrólise alcalina, levando à conclusão de que estes processos de hidrólise ocorrem por mecanismos diferentes. Propostas para estes mecanismos são também apresentadas nesta etapa.

A segunda parte apresenta um estudo preliminar da aplicação de alguns dos materiais produzidos na etapa anterior como trocadores de íons. Nesta etapa foram realizados testes de medida de área superficial e testes de adsorção de diversos cátions, tais como azul de metileno, cobre, cádmio, zinco, ferro e cromo. Os resultados destes testes mostraram que alguns produtos, principalmente alguns provenientes das hidrólises ácidas, possuem capacidade de adsorver cátions. Embora tal capacidade seja inferior a das resinas de troca iônica comerciais, ela indica que tais materiais são promissores como ponto inicial para o desenvolvimento de resinas a base de PET reciclado, a um custo inferior às resinas comerciais. Algumas propriedades de adsorção atípicas também foram observadas, e para tentar esclarecer um pouco tais propriedades, os materiais submetidos aos testes de adsorção foram também analisados por TMA e DRX.

ABSTRACT

The poly(ethylene)terephthalate (PET) is a thermoplastic polymer produced from terephthalic acid and ethyleneglycol. This polymer has a high mechanical and chemical resistance, gas impermeability, low density and a low cost of production. Due to these properties, PET is one of the most widely used materials in industry, mainly to manufacture soft-drink bottles, and has become one of the major post-consumer plastic waste.

Recycling PET wasting has been increasingly demanded by both ecological and technological reasons. The most common ways to dealing with PET disposal problems are incinerating and chemical recycling. However, most of the recycled PET is used for the manufacture of products of low commercial value.

This work presents detailed studies of the hydrolysis process of PET in acid, basic and neutral medium, including the use of the obtained materials as adsorbents.

Initially a carefully study of the hydrolysis process was carried out aiming to understand the process and to produce materials that could be uses as ion-exchange resins. The obtained materials were characterized by hydrolysis degree (loss of mass), presence of acid groups (titration), infrared spectroscopy, thermal analysis (TG/DTG, DSC and TMA) and X-ray diffraction. Considering the remarkable differences observed between the materials it was possible to propose that the acid hydrolysis occurs through a different mechanism as compared with the basic and neutral counterparts.

The second part of this work presents some preliminary results obtained by the use of the materials as adsorbents. The superficial area of the materials was determined by BET and the adsorption properties were tested using the following ions: methylene blue, cadmium, cooper, zinc, iron and chromium. The results show that some of the materials obtained from acid hydrolysis have cation-adsorption capacity, though it is lower than the commercially available ion-exchange resins. These preliminary results indicate that the materials obtained from partially hydrolyzed PET may be used as adsorbents. Nevertheless, more investment in this field is needed to improve the ion-exchange capacity.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	III
SUMÁRIO DE FIGURAS.....	IV
SUMÁRIO DE TABELAS	VII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. A Produção do PET.....	2
1.2. A Reciclagem do PET.....	5
1.2.1. Etapas da reciclagem de PET.....	7
1.2.2. Alcoólise.....	9
1.2.3. Aminólise e Amonólise.....	10
1.2.4. Glicólise.....	11
1.2.5. Hidrólise	12
<i>Hidrólise Ácida.....</i>	<i>13</i>
<i>Hidrólise Alcalina</i>	<i>13</i>
<i>Hidrólise Neutra.....</i>	<i>14</i>
<i>Hidrólise Parcial e Mecanismos</i>	<i>15</i>
1.2.6. Revestimentos e Plastificantes ^{4-5, 35-36,41}	15
2. OBJETIVOS	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1. Preparação das amostras de PET	19
3.2. Hidrólise do PET	19
3.3. Títulos.....	21
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
3.5. Análise Térmica.....	22
3.5.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	22
3.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	22
3.5.3. Análise Termomecânica (TMA)	23
3.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	25
3.7. Difração de Raios X (DRX).....	26
3.8. Adsorções	28
3.8.1. Adsorção de Cátions	28
3.8.2. Adsorções de Amina.....	30
3.9. Área Superficial e Porosidade.....	32

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	33
4. HIDRÓLISE DO PET	35
4.1. Introdução	35
4.2. Resultados e discussão	41
4.2.1. Escolha das condições de hidrólise	41
4.2.2. Hidrólises Principais	42
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4.2.4. Titulação e Sítios Ácidos	47
<i>Estudo da acessibilidade dos sítios ácidos</i>	<i>50</i>
4.2.5. Seleção das Amostras	53
4.2.6. Espectroscopia no Infravermelho	54
4.2.7. Análise térmica:	58
<i>Termogravimetria (TG/DTG).....</i>	<i>58</i>
<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	<i>61</i>
<i>Análise Termomecânica (TMA).....</i>	<i>65</i>
4.2.8. Difração de Raios X.....	75
4.2.9. Interpretação dos Mecanismos de Hidrólise	81
<i>Proposta de Mecanismo de Hidrólise Alcalina ou Neutra</i>	<i>83</i>
<i>Mecanismo de Hidrólise Ácida.....</i>	<i>84</i>
4.3. Conclusões Parciais.....	86
5. ESTUDOS PRELIMINARES DE APLICAÇÃO DO PET HIDROLISADO COMO RESINA DE TROCA IÔNICA	89
5.1. Introdução	89
5.2. Resultados e Discussão.....	94
5.2.1. Área Superficial e Porosidade.....	94
5.2.2. Adsorções	95
<i>Adsorção de Cádmio (II), Cobre (II) e Zinco (II).....</i>	<i>95</i>
<i>Adsorção de Azul de Metileno</i>	<i>96</i>
<i>Adsorção de Ferro(II)</i>	<i>100</i>
<i>Adsorção de Ferro(III).....</i>	<i>102</i>
<i>Adsorção de Cromo(III):.....</i>	<i>104</i>
<i>Interpretação da atipicidade das isotermas</i>	<i>108</i>
5.3. Conclusões Parciais.....	114
6. CONCLUSÕES FINAIS	117
7. REFERÊNCIAS.....	119
ANEXOS	129

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura ou Símbolo	Significado
ABIPET	Associação Brasileira de Indústrias de PET
AM	Azul de Metileno
AT	Ácido Tereftálico
ATR	Attenuated Total Reflectance (Refletância Total Atenuada)
BET	Medida de área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller
BHAT	bis(hidroxialquil)tereftalato
BHET	bis(hidroxietil)tereftalato
d	Distância entre os planos cristalinos, na DRX
DMT	Dimetiltereftalato
DOT	Diociltereftalato
DRX	Drifração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)
DTG	Derivate Termogravimetry (Termogravimetria Derivada)
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EG	Etilenoglicol
L	Tamanho médio dos cristalitos, na DRX
MAX	Mistura de produtos de hidrólise ácida com tempo de refluxo de X minutos (ex. MA05, MA30, etc...)
MBX	Mistura de produtos de hidrólise básica com tempo de refluxo de X minutos (ex. MB10, MB45, etc...)
MHET	metil(hidroxietil)tereftalato;
MNX	Mistura de produtos de hidrólise neutra com tempo de refluxo de X minutos (ex. MN30, MN60, etc...)
PET	Poli(etilenotereftalato)
q	Coefficiente de adsorção
RTI	Resina de Troca Iônica
T_g	Temperatura de transição vítrea (“glass transition temperature”)
T_s	Temperatura de encolhimento (“shrinking temperature”)
TG	Termogravimetria
TMA	Thermalmechanic Analysis (Análise Termomecânica)
α	Coefficiente de expansão térmica a pressão constante
λ	Comprimento de onda
λ_{max}	Comprimento de onda de absorção máxima
θ	Ângulo de incidência ou reflexão, na DRX

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 1.1. Embalagens (a) e Fibras (b) de PET	1
Figura 1.2. Síntese do PET a partir do ác. tereftálico (AT) e do etilenoglicol (EG)	1
Figura 1.3. Cadeia Produtiva do PET no Brasil (Fonte: Fibra)	2
Figura 1.4. Formação do BHET a partir do AT ou DMT e do EG	3
Figura 1.5. Formação do PET a partir do BHET.....	3
Figura 1.6. Depósito de Dejetos de PET	5
Figura 1.7. Distribuição da utilização do PET reciclado.....	6
Figura 1.8. Linha de Moagem e Lavagem do PET (Fonte: ABIPET).....	7
Figura 1.9. Solvólise de um poliéster.....	8
Figura 1.10. Metanólise do PET.....	9
Figura 1.11. Resíduos da metanólise.....	9
Figura 1.12. Aminólise / amonólise do PET	10
Figura 1.13. Glicólise do PET	11
Figura 1.14. Hidrólise do PET	12
Figura 1.15. Mecanismos de Hidrólise de um éster	12
Figura 1.16. Plastificante (DOT).....	15
Figura 3.1. Exemplo de uma transição vítrea observada em um aparelho TMA de pressão (A) e Esquema de um aparelho de TMA (B)	24
Figura 3.2. Reflexão da radiação infravermelha em um Acessório de ATR.....	25
Figura 3.3. Lei de Bragg e a difração de raios-x entre dois planos de átomos.....	26
Figura 3.4. Esquema da montagem utilizada para adsorção de aminas pelo PET	31
Figura 4.1. Mecanismos de Hidrólise de um éster	35
Figura 4.2. Modelos estruturais para o PET semicristalino: a) modelo da cadeia dobrada; b) modelo das cadeias orientadas por extrusão.	36
Figura 4.3. Conformações trans- e cis- para as ligações esteris do PET	36
Figura 4.4. Ligações de hidrogênio formadas no PET devido à hidrólise	37
Figura 4.5. Modelo de Encolhimento do Núcleo (“Shrinking-Core Model”).....	38
Figura 4.6. Modelo Modificado do Encolhimento do Núcleo para o PET: a) hidrólise com deposição de AT; b) hidrólise sem deposição de AT.	39
Figura 4.7. Relação entre tempo de refluxo e perda de massa para as hidrólises ácida e básica do PET	43
Figura 4.8. Micrografias obtidas para o PET original (a) e PET hidrolisado por 30 minutos em base (b) e em ácido (c).....	45
Figura 4.9. Formação dos sítios ácidos no PET hidrolisado	47

Figura 4.10. Formação e regeneração dos sítios ácidos	47
Figura 4.11. Comparação entre os números de sítios ácidos determinados para os produtos de hidrólises ácidas e alcalinas	48
Figura 4.12. Relação entre o número de sítios ácidos e a porcentagem de perda de massa para as hidrólises ácidas (A) e básicas (B).....	49
Figura 4.13. Diferença entre os sítios ácidos presentes no PET hidrolisado.....	50
Figura 4.14. Número de sítios ácidos em relação ao tempo de agitação com NaOH para os produtos hidrolisados por 30 minutos em meio ácido e básico	51
Figura 4.15. Formação de sítios ácidos: a) superficialmente e por extremidade de cadeia; b) internamente e no meio da cadeia.....	52
Figura 4.16. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) para as amostras PET, MA30 e MB30.....	55
Figura 4.17. Espectros na região do infravermelho (ATR) para as amostras PET, MA30 e MB30 após a adsorção de piridina	56
Figura 4.18. Curvas TG/DTG para as amostras de PET hidrolisado em meio ácido.....	58
Figura 4.19. Curvas TG/DTG para as amostras de PET hidrolisado em meio básico	59
Figura 4.20. Curvas DSC para algumas amostras de PET original e hidrolisado	61
Figura 4.21. Expansão das curvas DSC mostrando as transições vítreas calculadas para as amostras PET e MN30.....	62
Figura 4.22. Expansão das curvas DSC mostrando as transições vítreas calculadas para as amostras MB30 e MA30.....	63
Figura 4.23. Curvas TMA para os testes preliminares de carga para o PET.....	66
Figura 4.24. Curvas TMA, com carga 0g, para as amostras de PET e PET hidrolisado.....	67
Figura 4.25. Curva TMA com carga de 0g obtida para o PET original	68
Figura 4.26. Curva TMA com carga de 0g obtida para a amostra MN30.....	69
Figura 4.27. Curva TMA com carga de 0g obtida para a amostra MB10	70
Figura 4.28. Curva TMA com carga de 0g obtida para a amostra MB30	71
Figura 4.29. Curva TMA com carga de 0g obtida para a amostra MA10.....	72
Figura 4.30. Curva TMA com carga de 0g obtida para a amostra MA30.....	73
Figura 4.31. Difrátogramas de raios X para as amostras de PET	75
Figura 4.32. Difrátogramas de raios X para as amostras hidrolisado em meio ácido	76
Figura 4.33. Difrátogramas de raios X para as amostras hidrolisadas em meio básico	76
Figura 4.34. Intensidade do pico principal em relação ao tempo de refluxo.....	77
Figura 4.35. Tamanho dos cristalitos, determinado pela Equação de Scherrer, para as amostras de PET original e hidrolisado.	79

Figura 4.36. Distâncias entre os planos cristalinos, determinadas pelo pico principal, para as amostras de PET	80
Figura 4.37. Hidrólise alcalina ou neutra do PET	83
Figura 4.38. Hidrólise ácida do PET	85
Figura 5.1. Resinas de troca catiônica (a) e aniônica (B).....	90
Figura 5.2. Isotermas de adsorção de Cádmio, Cobre e Zinco para a amostra MA30	95
Figura 5.3. Azul de Metileno	97
Figura 5.4. Varredura no UV-Visível para o azul de metileno	97
Figura 5.5. Curva de calibração para o azul de metileno	98
Figura 5.6. Isotermas de adsorção de azul de metileno para as amostras hidrolisadas em meio ácido e para o PET original.....	99
Figura 5.7. Curva de calibração para Ferro(II)/Fenantrolina	100
Figura 5.8. Isotermas de adsorção de Ferro(II) pelas amostras hidrolisadas por 30 minutos e para o PET original.....	101
Figura 5.9. Curva de calibração para ferro(III)	102
Figura 5.10. Isotermas de adsorção de ferro(III) pelas amostras hidrolisadas por 30 minutos e para o pet original.....	103
Figura 5.11. Curva de calibração para o complexo cromo(III)/EDTA	104
Figura 5.12. Isotermas de adsorção de cromo(III) pelas amostras hidrolisadas por 30 minutos e para o PET original.....	105
Figura 5.13. Readsorções de cromo: primeiramente em solução de cromo 50 mg.L ⁻¹ e posteriormente em 75 mg.L ⁻¹	107
Figura 5.14. Readsorções de cromo: primeiramente em solução de cromo 75 mg.L ⁻¹ e posteriormente em 50 mg.L ⁻¹	107
Figura 5.15. Curvas de TMA obtidas para as amostras PET (a) e MN30 (b), antes e após adsorção de cromo (III) nas concentrações de 50, 75 e 100 miligramas por litro	110
Figura 5.16. Curvas de TMA obtidas para as amostras MA30 (a) e MB30 (b), antes e após adsorção de cromo (III) nas concentrações de 50, 75 e 100 miligramas por litro	111
Figura 5.17. Difractogramas de raios X obtidas para a amostra MA30 antes e após ao teste de adsorção em soluções de 50 e 75 mg.L ⁻¹ de cromo (III).....	112
Figura 5.18. Cristalinidade das amostras MA30 antes e após o teste de adsorção de cromo (III) em concentrações de 50 e 75 mg.L ⁻¹	113

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 1.1. Demanda por embalagens de PET e sua reciclagem	6
Tabela 3.1. Condições das Hidrólises Estudadas	20
Tabela 3.2. Bandas características da piridina adsorvida	31
Tabela 4.1. Bandas características da piridina adsorvida	56
Tabela 4.2. Condições das Hidrólises Estudadas	60

Introdução

—

1. INTRODUÇÃO

O poli(etilenotereftalato) (PET) é o melhor e mais resistente plástico para a fabricação de embalagens para refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis e diversos outros produtos (**Figura 1.1**). Como o PET possui alta resistência mecânica e química, impermeabilidade a gases e é bem mais leve que as embalagens tradicionais feitas de vidro ou alumínio, este polímero mostrou ser o recipiente ideal para indústrias de bebida em todo o mundo, reduzindo custos de transporte e produção.



FIGURA 1.1. EMBALAGENS (A) E FIBRAS (B) DE PET

O PET é um poliéster termoplástico formado a partir do ácido tereftálico (AT) e do etilenoglicol (EG), como indicado na **Figura 1.2**. Os poliésteres são produtos de condensação caracterizados por ligações C(=O)-O-C (grupo éster) distribuídas ao longo da cadeia. Dentre os polímeros desta classe o PET foi o primeiro a ser comercializado, inicialmente como fibra têxtil e, posteriormente, como filme.^{1,2}

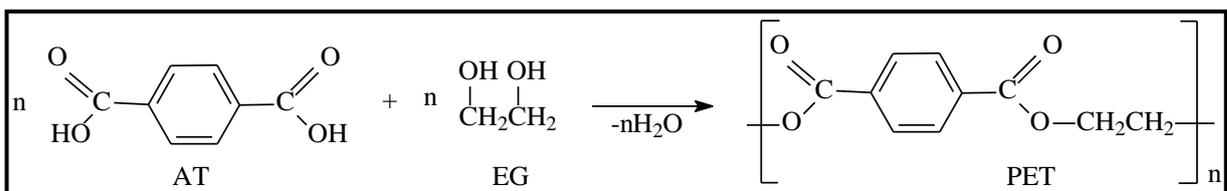


FIGURA 1.2. SÍNTESE DO PET A PARTIR DO ÁC. TEREFTÁLICO (AT) E DO ETILENOGLICOL (EG)

1.1. A PRODUÇÃO DO PET

A primeira síntese do PET foi realizada em 1941 pelos ingleses Whinfield e Dickson,² e após a Segunda Guerra Mundial laboratórios europeus e norte-americanos desenvolveram diversas pesquisas visando inicialmente a aplicação deste polímero na indústria têxtil. Somente na década de 60 foram iniciadas pesquisas para aplicação de filmes de PET. No início dos anos 70, o PET começou a ser utilizado pela indústria de embalagens nos Estados Unidos, Canadá e Oeste Europeu, posteriormente se espalhando pelo restante do mundo.

A utilização do PET pelas indústrias brasileiras teve início apenas em 1988, também sendo utilizado inicialmente na área têxtil e posteriormente na produção de embalagens, principalmente para o envasamento de refrigerantes.

A cadeia de produção do PET no Brasil inicia-se na obtenção de diversos derivados petroquímicos, e envolve diversas empresas nacionais e internacionais. A cadeia produtiva do PET pode ser vista na **Figura 1.3**.

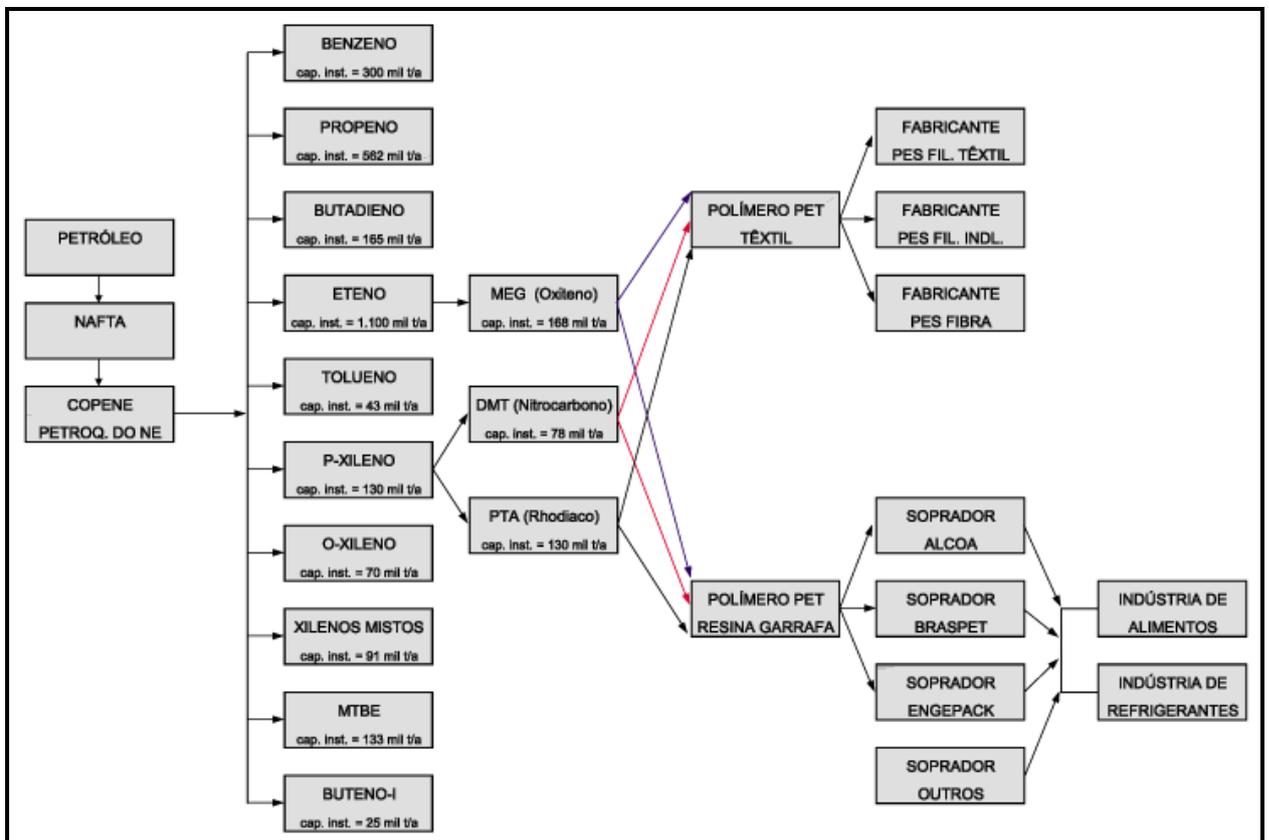


FIGURA 1.3. CADEIA PRODUTIVA DO PET NO BRASIL (FONTE: FIBRA)

Industrialmente, o PET é produzido através da esterificação direta do ácido tereftálico com o etilenoglicol, ou através da transesterificação do dimetiltereftalato (DMT) com o etilenoglicol. Independente da rota utilizada, a produção do PET ocorre em duas etapas principais:

Na primeira etapa ocorre a esterificação do AT, ou a transesterificação do DMT, por duas moléculas de EG, formando o bis-2-hidroxi-etil-tereftalato (BHET) (**Figura 1.4**). Neste processo a água ou o metanol formado é continuamente removido através de colunas de destilação.

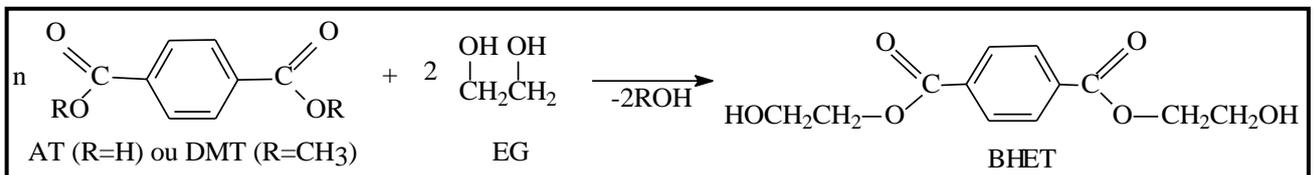


FIGURA 1.4. FORMAÇÃO DO BHET A PARTIR DO AT OU DMT E DO EG

O BHET formado passa então uma segunda etapa, em alto vácuo, onde ocorre a polimerização propriamente dita, com eliminação de água (**Figura 1.5**).

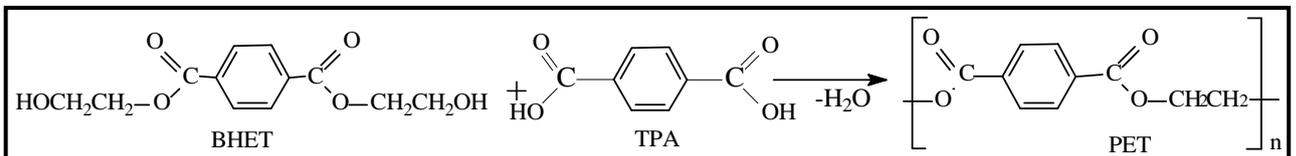


FIGURA 1.5. FORMAÇÃO DO PET A PARTIR DO BHET

As etapas descritas anteriormente resultam em um PET amorfo. Este tipo de PET possui baixa resistência mecânica e alta permeabilidade a gases, não sendo adequado à produção de embalagens, e é utilizado principalmente na indústria têxtil. Para uso em embalagens é necessária ainda uma terceira etapa, denominada pós-condensação, onde o PET amorfo tem seu peso molecular (tamanho das cadeias poliméricas) aumentado e é cristalizado, formando assim um PET semi-cristalino. A cristalização do PET pode ocorrer induzida por tensão ou, mais comumente, através de uma cristalização térmica.

A cristalização térmica é um processo no qual o PET fundido é resfriado lentamente, ou o PET amorfo é aquecido lentamente. Este processo promove a formação de regiões cristalinas no polímero. O PET resultante deste processo é um sólido branco, opaco, frágil e com maior resistência térmica e mecânica que o PET amorfo, além de apresentar boa impermeabilidade a gases. As propriedades finais de um PET dependem de seu grau de cristalinidade, do tipo e tamanho dos cristais formados e da orientação das cadeias poliméricas.

Uma amostra de PET pode conter também diversos aditivos e contaminantes, tais como corantes e estabilizantes, ácido tereftálico, dímeros, trímeros e oligômeros do AT e EG, entre outros. Um importante contaminante freqüentemente encontrado é o acetaldeído (AA). O acetaldeído é um dos subprodutos da degradação térmica do PET, formado quando ele é submetido a altas temperaturas, necessárias durante os processos de fusão e injeção do polímero.

1.2. A RECICLAGEM DO PET

A demanda mundial de PET é de cerca de 5 milhões de toneladas por ano, sendo que no ano 2000, só o Brasil consumiu 325 mil toneladas de plástico PET. Deste total, cerca de 81% da resina foram destinados à produção de garrafas de refrigerantes (Fonte: ABIPET).

O PET possui baixa toxicidade e não representa risco direto ao meio ambiente, mas devido ao grande volume de resíduo gerado, que é descartado sem qualquer controle, associado à sua resistência à degradação atmosférica e biológica, ocorre um grande acúmulo deste material em depósitos (**Figura 1.6**) ou mesmo diretamente no ambiente (ruas, rios, lagos, etc.), criando um problema ambiental a longo prazo.



FIGURA 1.6. DEPÓSITO DE DEJETOS DE PET

Considerações econômicas e ambientais levaram à necessidade de reciclagem do PET, e muito tem sido pesquisado com o intuito de desenvolver formas de reaproveitamento e reciclagem destes resíduos. Atualmente, menos de 45% dos dejetos de PET produzidos são reciclados (Fonte: ABIPET). Esta taxa de reciclagem é limitada principalmente pelos custos elevados de coleta e reciclagem do PET frente ao baixo valor agregado dos produtos fabricados com este PET reciclado, tais como cerdas, filamentos, cordas, peças moldadas e enchimento para travesseiros. A **Figura 1.7** mostra os principais destinos dados ao PET reciclado.

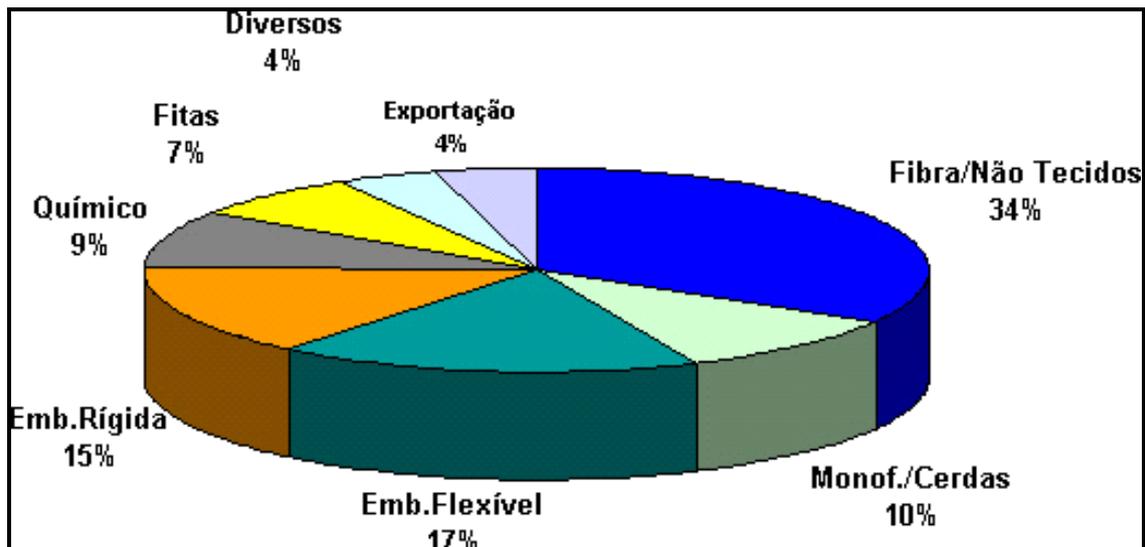


FIGURA 1.7. DISTRIBUIÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO PET RECICLADO (FONTE: ABIPET)

A taxa de reciclagem do PET vem crescendo nos últimos anos. A **Tabela 1.1** mostra a demanda por embalagens PET no Brasil e a quantidade deste material que foi reciclado entre os anos de 1995 e 2003. Este aumento se deve a reduções no custo da reciclagem e ao maior interesse nos produtos obtidos a partir desta reciclagem.

TABELA 1.1. DEMANDA POR EMBALAGENS DE PET E SUA RECICLAGEM*

Ano	Demanda de PET para Embalagens	Reciclagem pós-consumo
1995	120 kton	18 kton (15%)
1996	150 kton	22 kton (15%)
1997	186 kton	30 kton (16%)
1998	224 kton	40 kton (18%)
1999	245 kton	50 kton (20%)
2000	255 kton	67 kton (26%)
2001	271 kton	89 kton (33%)
2002	300 kton	105 kton (35%)
2003	330 kton	141 kton (43%)

* Fonte: ABIPET

1.2.1. ETAPAS DA RECICLAGEM DE PET

A primeira etapa da reciclagem é a coleta dos dejetos de PET, que posteriormente deve ser selecionado, lavado e moído.³ Este processo é realizado industrialmente utilizando uma linha de produção similar à mostrada na **Figura 1.8**.

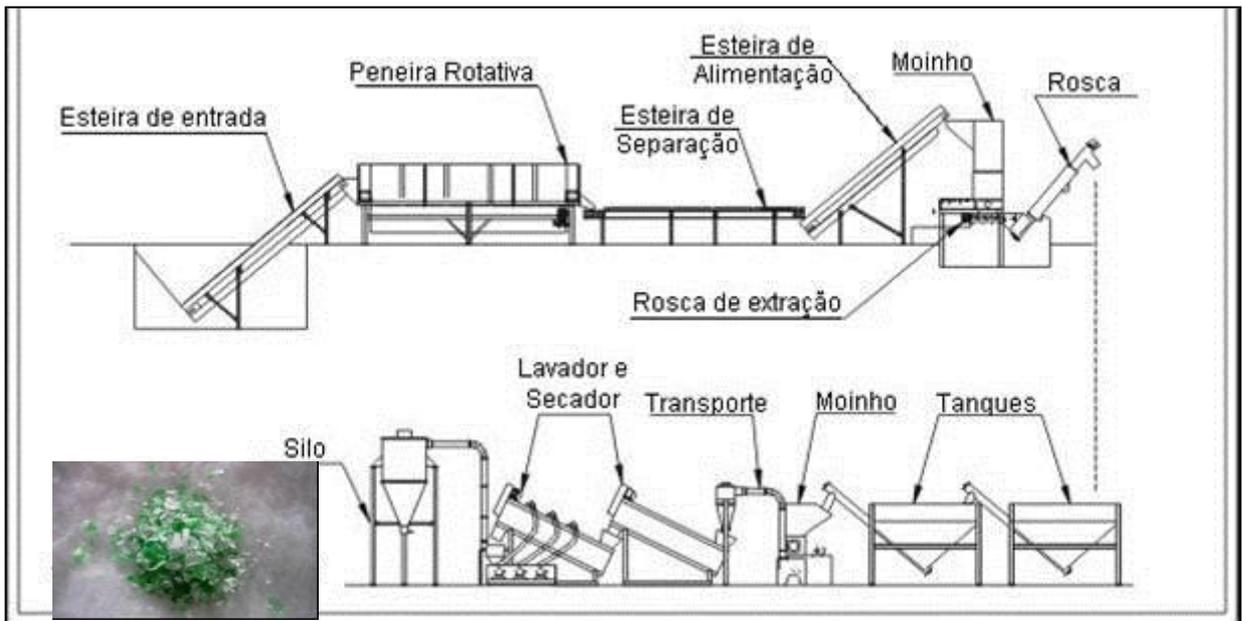


FIGURA 1.8. LINHA DE MOAGEM E LAVAGEM DO PET (FONTE: ABIPET)

Após sua limpeza e moagem, o PET passa para o processo de reciclagem propriamente dito, que pode ser realizado de duas formas principais:⁴

- i) Reciclagem Física;*
- ii) Reciclagem Química.*

A reciclagem física consiste em transformar mecanicamente os dejetos em grânulos e adicioná-los à produção de outros produtos a base de PET (como garrafas), ou simplesmente refundir estes resíduos e moldá-los na forma desejada. Este tipo de reciclagem é simples e de baixo custo, mas o PET reciclado desta forma apresenta uma perda substancial de suas propriedades mecânicas e de sua impermeabilidade, devido à cisão de suas cadeias poliméricas e conseqüente redução de sua massa molar média.

Devido a esta perda de qualidade, o PET reciclado fisicamente é destinado apenas a aplicações menos nobres. Além disso, por diversas dificuldades técnicas de seleção, limpeza e purificação dos resíduos a serem reciclados, a reciclagem física somente pode ser aplicada a uma pequena fração dos dejetos de PET gerados.

O segundo tipo de reciclagem é a chamada reciclagem química. Este tipo de reciclagem é aplicável a praticamente todos os resíduos de polímeros de condensação, como o PET, que são muito vulneráveis a clivagem da cadeia polimérica. A reciclagem química consiste no processo de despolimerização total ou parcial do polímero a ser reciclado, recuperando-se assim os materiais de partida de tal polímero, os quais podem então ser utilizados na própria produção do polímero em questão, ou produzindo outros derivados de interesse, tais como resinas, e outros aditivos para materiais poliméricos.⁴⁻⁶ Também podem ser consideradas como reciclagem química a modificação ou degradação controlada do polímero, produzindo novos materiais, como, por exemplo, carvão ativado.⁷⁻⁹ Dentre as técnicas de reciclagem química podem ser destacadas a degradação térmica,¹⁰⁻²⁰ a degradação térmica oxidativa¹⁸⁻²¹ e, de maior destaque, a solvólise.^{4,6,22-33} Existem ainda alguns estudos da degradação enzimática destes polímeros.³³ No caso dos poliésteres a principal forma de reciclagem química é o uso de reações de solvólise, que consiste na quebra das ligações tipo éster do polímero através de ataque nucleofílico à carbonila, como visto na **Figura 1.9**.⁴

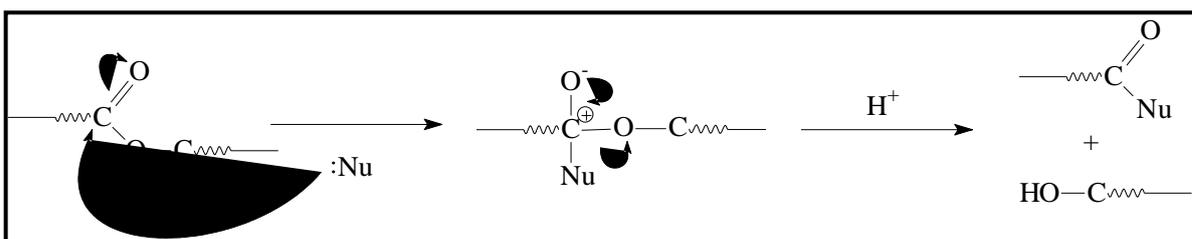


FIGURA 1.9. SOLVÓLISE DE UM POLIÉSTER

Para o PET os principais métodos de reciclagem química por solvólise são: alcoólise, glicólise, aminólise e hidrólise, sendo que esta última pode ser realizada através de um processo catalisado por ácido ou por base, ou mesmo na ausência de qualquer catalisador (hidrólise neutra).⁴

1.2.2. ALCOÓLISE

A alcoólise consiste em uma solvólise onde o agente despolimerizante é um álcool. O principal tipo de alcoólise utilizado industrialmente na reciclagem do PET é a metanólise, onde o álcool utilizado é o metanol (**Figura 1.10**).^{4,33}

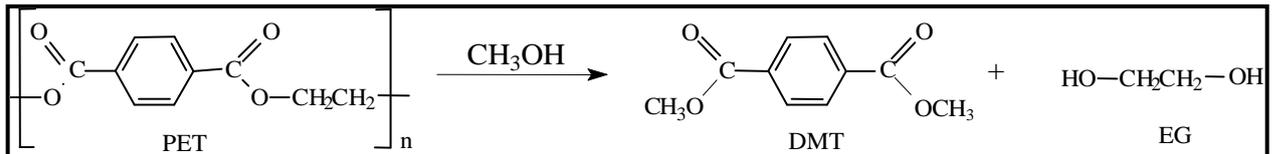


FIGURA 1.10. METANÓLISE DO PET

O processo de metanólise exige condições reacionais moderadas, tais como altas pressões (2-4MPa) e temperaturas elevadas (180-280°C), utilizando-se ainda catalisadores de transesterificação, como acetato de zinco, acetato de magnésio, acetato de cobalto, dióxido de chumbo, fosfato de cálcio, hidróxidos de alcalinos terrosos e silicato de sódio. Os produtos finais deste processo são o dimetiltereftalato (DMT), separado por precipitação, e o etilenoglicol (EG), purificado por destilação. Estes produtos são exatamente os monômeros de partida para a produção de PET.^{4,33}

O rendimento máximo que tem sido obtido para esta reação é de 90%, e o principal produto secundário formado é o metil(hidroxi)etiltereftalato (MHET). Outros resíduos são derivados do etilenoglicol, bis(hidroxi)etiltereftalato (BHET) e oligômeros diversos (**Figura 1.11**). Esta mistura de resíduos forma um líquido oleoso que representa certo risco ambiental. Uma tentativa para resolver este problema é recircular este resíduo no reator de alcoólise.⁴

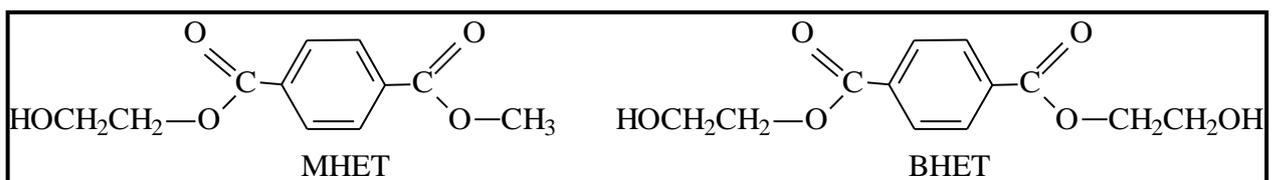


FIGURA 1.11. RESÍDUOS DA METANÓLISE

A principal vantagem deste processo é o fato de levar diretamente aos produtos de partida para a produção do PET, podendo ser utilizado dentro das próprias fábricas deste polímero para reaproveitar os descartes da produção.

1.2.3. AMINÓLISE E AMONÓLISE

A aminólise total do PET leva à formação de uma diamida do ácido tereftálico (**Figura 1.12**).⁴ Entretanto, este processo não é utilizado comercialmente. A aminólise parcial de fibras de PET pode ser utilizada para alterar algumas propriedades químicas e mecânicas do PET, especialmente aumentando sua cristalinidade, por degradar prioritariamente a parte amorfa do polímero.³⁵⁻³⁶ Os principais agentes utilizados na aminólise são aminas primárias, tais como metilamina, etilamina e etanolamina, em soluções aquosas a temperaturas de 20-100°C, e n-butilamina, em meio anidro e temperatura de 20-25°C.⁴

Similar a aminólise, a amonólise utiliza como agente de despolimerização a amônia, seja em fase de vapor, seja em um solvente anidro. Os produtos finais da amonólise são a tereftal-di-amida (TDA) (**Figura 1.12**). O processo utilizando amônia pura pode ser conduzido a pressões de 2MPa e temperaturas de 120-180°C por 1-7h, levando a um produto de alta pureza (superior a 99%) e com rendimento elevado (maior que 90%). Processos utilizando amônia em etilenoglicol, com acetato de zinco como catalisador e temperatura de 70°C, também pode ser utilizado, com rendimento superior a 85%.⁴

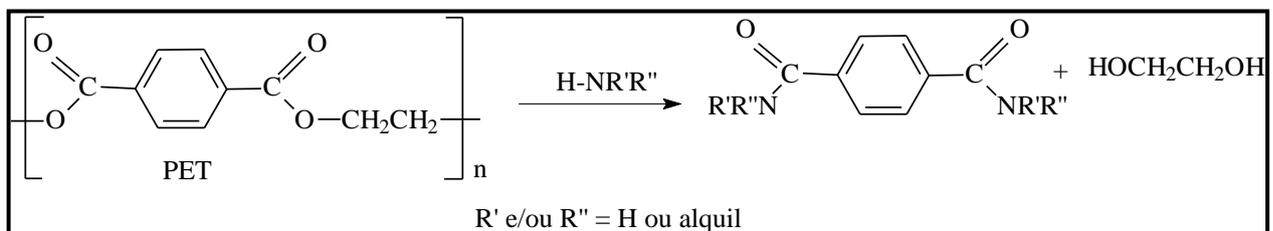


FIGURA 1.12. AMINÓLISE / AMONÓLISE DO PET

1.2.4. GLICÓLISE

Outro processo de reciclagem química do PET largamente utilizado na indústria é a glicólise. Este processo consiste em uma transesterificação, utilizando um diol, tipicamente o próprio etilenoglicol, como agente de despolimerização, formando outros diésteres, como mostrado na **Figura 1.13**.^{4,6,37}

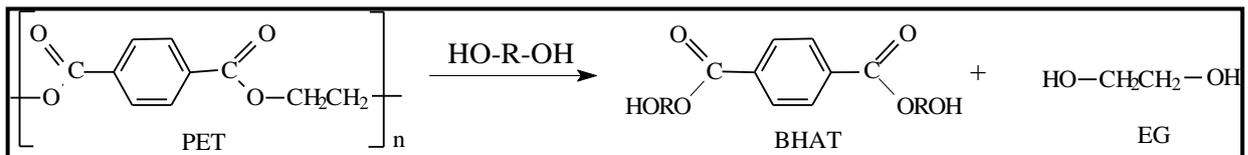


FIGURA 1.13. GLICÓLISE DO PET

As condições reacionais da glicólise são um pouco mais brandas do que aquelas exigidas para a metanólise. Pressões de 0,1-0,7MPa e temperaturas de 180-250°C, por 1-8 horas, utilizando catalisadores de transesterificação, são as condições padrão. O principal catalisador utilizado é o acetato de zinco, mas cloreto de sódio, uréia e BHET também mostram bons resultados. Os produtos da glicólise são o etilenoglicol e o bis(hidroxiálquil)tereftalato (BHAT). Quando o etilenoglicol é o agente despolimerizante o éster formado é o bis(hidroxiétil)tereftalato (BHET).^{4,6}

Os diésteres formados pela glicólise podem ser utilizados como matéria prima para a produção do PET (principalmente no caso do BHET), ou na produção de resinas poliésteres insaturadas.^{4,6}

1.2.5. HIDRÓLISE

Outro processo para a reciclagem do PET é a hidrólise, que consiste em uma solvólise utilizando como agente despolimerizante a própria água, tendo como produto final o ácido tereftálico (AT) e o etilenoglicol (EG) (**Figura 1.14**).⁴ Com o desenvolvimento das técnicas de síntese do PET diretamente a partir do AT e EG, este processo tem despertado maior interesse, visto sua simplicidade e eficiência. Muitas pesquisas têm sido feitas para investigar e aperfeiçoar o processo de hidrólise.^{4,22-32}

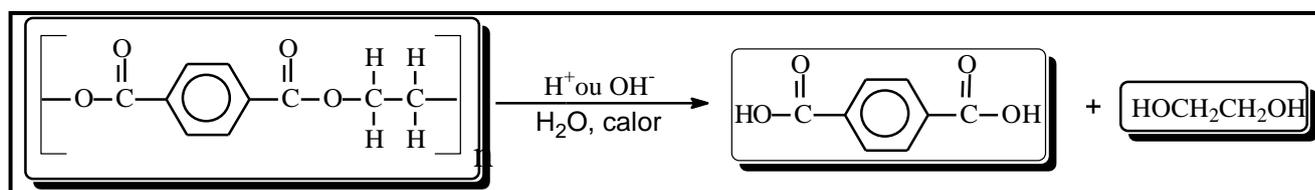


FIGURA 1.14. HIDRÓLISE DO PET

A hidrólise pode ocorrer em meio neutro, ácido ou alcalino, através de dois mecanismos distintos, como demonstrado na **Figura 1.15**.⁴

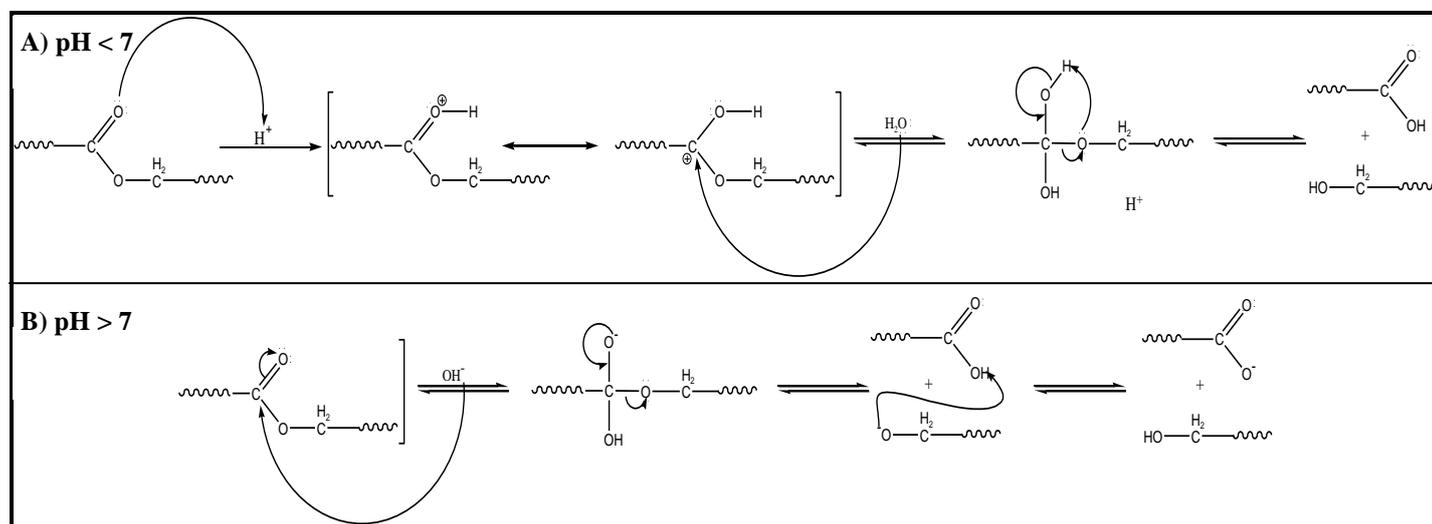


FIGURA 1.15. MECANISMOS DE HIDRÓLISE DE UM ÉSTER

Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida pode ser realizada utilizando-se diversos ácidos minerais, sendo o ácido sulfúrico o mais comum. O mecanismo da hidrólise ácida consiste primeiramente na protonação do oxigênio carbonílico, seguido de um ataque nucleofílico à carbonila pela água presente, e posterior rompimento da ligação C-O. Em seguida ocorre desprotonação e reconstituição da carbonila, e a protonação do alcóóxido liberado (**Figura 1.15**, p.12).⁴

As condições reacionais variam conforme o tipo e a concentração do ácido utilizado, sendo de 85-90°C, a pressão atmosférica, para o ácido sulfúrico 87%, com tempo de reação de 5 minutos. Em reações deste tipo ocorre a formação de grande quantidade de resíduo aquoso, contendo ácidos e sais inorgânicos. Esta produção de dejetos líquidos pode ser minimizada utilizando-se soluções ácidas menos concentradas (menor que 68%), mas isto exige pressões, temperaturas (~150°C) e tempos reacionais maiores (1-6 horas).⁴

O AT formado durante a reação de hidrólise ácida aparece na forma de um sólido branco, que pode ser isolado e purificado através de precipitação e filtração simples. A recuperação do etilenoglicol é geralmente realizada através de extração com solventes orgânicos, como o tricloroetileno, ou por destilação.⁴

Hidrólise Alcalina

A hidrólise básica do PET é geralmente realizada utilizando-se soluções aquosas de hidróxido de sódio, de potássio ou de amônio, com concentrações entre 4 e 20%. O mecanismo da hidrólise alcalina consiste primeiramente em um ataque nucleofílico da hidroxila à carbonila. A reestruturação da ligação C=O rompida na primeira etapa provoca o quebra da ligação C-O do éster, liberado o alcóóxido, que por sua vez remove um hidrogênio da água ou do próprio ácido liberado, formando um álcool e um carboxilato. Assim, os produtos finais da hidrólise alcalina são o etilenoglicol e o tereftalato de sódio, potássio ou amônio (**Figura 1.15**, p.12).⁴

O tereftalato obtido é solúvel em meio alcalino, sendo necessário acidificar a solução final após a hidrólise para restaurar o ácido tereftálico, que precipita e pode ser

removido por filtração. Utilizando-se hidróxido de amônio à 200°C obtêm-se o sal de diamônio com até 99% de pureza.⁴

A comparação da hidrólise do PET com sua reação com alcóóxido em meio alcoólico (por exemplo: t-butóxido de sódio em t-butanol), mostra que a reação com alcóóxido é muito mais efetiva que a hidrólise em meio aquoso.⁴

A principal desvantagem da hidrólise alcalina é o fato dela necessitar de uma etapa extra de acidificação para a obtenção do ácido tereftálico.

Hidrólise Neutra

A terceira forma de realizar a hidrólise de um poliéster é a hidrólise neutra. Neste tipo de hidrólise é utilizado apenas vapor de água. O mecanismo deste tipo de hidrólise é igual ao da hidrólise ácida (**Figura 1.15**, p.12), e o pH da mistura pós-reação fica por volta de 3,5-4,0, devido ao ácido tereftálico (AT) e outros produtos intermediários formados.⁴

A principal vantagem da hidrólise neutra em relação às hidrólises ácida e alcalina é o fato de não utilizar grandes quantidades de substâncias corrosivas ou promover a formação de sais diversos, evitando assim a geração de dejetos líquidos e a degradação do equipamento, sendo, neste sentido, ecologicamente mais vantajosa que as hidrólises ácida e alcalina. Entretanto, a hidrólise neutra, em geral, é menos eficiente, levando a formação de produtos com menor pureza, além de exigirem condições de pressão e temperaturas elevadas.⁴

O processo da hidrólise neutra geralmente é conduzido à temperaturas de 200-300°C, com pressões de 1 a 4 MPa, com proporção PET/água de 1:2 a 1:12. Neste processo podem-se utilizar catalisadores de transesterificação, como acetatos de metais alcalinos ou de zinco.⁴

Após o fim da hidrólise o produto é filtrado para separação do ácido tereftálico. Antes desta etapa pode-se lavar o produto com solução de hidróxido de sódio, obtendo o ácido tereftálico através de recristalização desta solução. O etilenoglicol pode ser recuperado através de destilação.⁴

Hidrólise Parcial e Mecanismos

Além da hidrólise total do PET há algum interesse na hidrólise parcial, ou seja, aquela que é interrompida quando apenas parte das ligações dos grupos éster foram rompidas. Neste tipo de hidrólise geram-se grupos ácidos e alcoólicos na estrutura do polímero. Este processo tem sido utilizado para a modificação das propriedades mecânicas e químicas de fibras do poliéster, especialmente no caso da superfície de filmes de PET para utilização em implantes.³⁸⁻⁴⁰

Diversos estudos e modelos tem sido desenvolvidos para explicar o mecanismo e a cinética das reações de hidrólise, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Posteriormente neste trabalho serão descritas algumas destas propostas.²²⁻⁴⁰

1.2.6. REVESTIMENTOS E PLASTIFICANTES^{4-5, 35-36,41}

Dentre diversos outros produtos, os dejetos de PET podem ser utilizados na fabricação de componentes de revestimentos. Isto pode ser realizado através da transesterificação do PET com glicóis e ácidos carboxílicos de alto peso molecular.⁴⁻⁵

A reação do PET com misturas de ácidos linoleicos e trimetiletano pode ser usada na preparação de agentes hidro-dispersantes para revestimentos. Tintas sólidas também podem ser preparadas a partir do PET, trimetilolpropano e pentaeritritol.⁴

A transesterificação do PET com 2-etilhexanol produz uma mistura de dioctiltereftalato (DOT) (**Figura 1.16**) e pequenas quantidades de octil(2-hidroxi-etileno)tereftalato e outros oligoésteres do ácido tereftálico. Esta mistura é comercialmente utilizada como plastificante para PVC.⁴

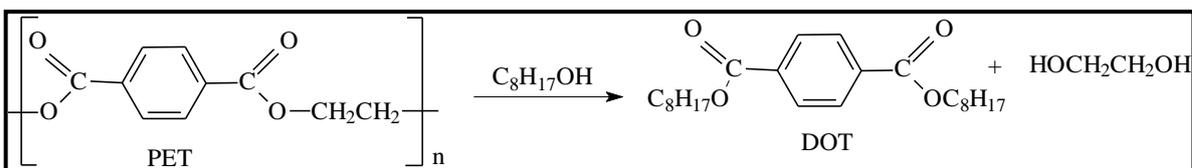


FIGURA 1.16. PLASTIFICANTE (DOT)

Objetivos



2. OBJETIVOS

Tendo em vista a grande importância técnica e econômica atribuída ao poli(etilenotereftalato) (PET) e a necessidade de sua reciclagem devido ao seu impacto ambiental, este estudo tem como *Objetivo Geral* a investigação de possíveis aplicações tecnológicas dos dejetos de PET, com o intuito de aumentar o valor agregado do PET reciclado, incentivando assim a reciclagem deste polímero.

Dentro do objetivo acima proposto foram estabelecidos como *Objetivos Específicos*:

- investigar os mecanismos de hidrólise ácida e alcalina do PET, contribuindo para seu entendimento e possíveis melhorias no processo industrial;
- estudar a hidrólise parcial do PET e a funcionalização dos produtos hidrolisados, seguido de um estudo das possibilidades de aplicações para estes produtos hidrolisados e/ou funcionalizados;
- investigar a aplicabilidade do PET e de seus produtos hidrolisados e/ou funcionalizados como resinas de troca iônica.

Parte Experimental



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PET

As hidrólises de PET foram realizadas utilizando-se PET proveniente de embalagens de refrigerante. Apenas as extensões lisas das garrafas incolores foram usadas. O uso de garrafas de outras cores foi evitado devido a presença de aditivos em tais embalagens.

As embalagens selecionadas foram lavadas com água e detergente diversas vezes, lavadas a seguir com água destilada e depois secas ao ar livre. Após a secagem as partes selecionadas das embalagens foram cortadas manualmente em lâminas quadradas com cerca de dois milímetros de aresta.

3.2. HIDRÓLISE DO PET

As hidrólises do PET foram realizadas em meios ácido e alcalino. Na etapa preliminar foram realizadas hidrólises em diferentes temperaturas, tempos de reação e concentrações de ácidos ou bases. Os catalisadores ácidos testados foram os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, com concentrações variando entre 2 mol.L⁻¹ até soluções concentradas, e os catalisadores alcalinos usados foram os hidróxidos de sódio e de potássio, com concentrações variando entre 1 e 15 mol.L⁻¹. Foram utilizadas temperaturas reacionais entre a temperatura ambiente e 150°C, com tempos de reação variando entre cinco minutos e 7 dias. A massa de PET usada em cada reação variou entre 1 e 3 gramas, e o volume de solução do catalisador foi de 5 mL por grama de PET. Estas reações foram conduzidas em tubos de ensaio, erlenmeyers ou balões, com ou sem refluxo, dependendo das condições de temperatura e concentração testadas.

A intenção desta etapa preliminar foi determinar as melhores condições de hidrólise a serem utilizadas nos estudos posteriores. As condições que permitiram um melhor controle da reação, maior facilidade de manipulação, menor número de interferentes e produtos secundários e, é claro, rendimento aceitável, foram escolhidas para serem utilizadas nas etapas posteriores.

Após a análise das reações preliminares, foram escolhidos como catalisadores o ácido nítrico e o hidróxido de sódio. Portanto, nessa segunda etapa, foram então realizadas hidrólises utilizando-se ácido nítrico 11,6 mol.L⁻¹ e hidróxido de sódio 11,6 mol.L⁻¹, ambas realizadas sob refluxo em banho de óleo a 130-150°C, com tempos de 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos. Também foram produzidas amostras de referência (“brancos”), nas mesmas condições das hidrólises, com tempos de 5, 30 e 60 minutos, mas sem qualquer catalisador.

Em todos os refluxos foram utilizados 5 mL da solução aquosa do catalisador para cada grama de PET, e foram realizados da seguinte forma:

Catalisador e PET foram colocados em refluxo pelo tempo desejado. Após o refluxo o PET hidrolisado foi separado por decantação, lavado diversas vezes com hidróxido de sódio 10%, até a remoção de todo ácido tereftálico (AT) produzido (cinco a quinze lavagens, com cerca de 15,00 mL de solução cada uma delas).

Após a remoção do AT, o produto foi lavado com água até pH menor que sete, seguido de lavagem com ácido clorídrico 3:2, na proporção de 5 mL/g_{PET} durante 5 minutos. Depois o produto foi novamente lavado com água e seco em estufa, a 50°C, por 24 horas. Após todo o processo, o produto seco foi pesado e determinou-se o rendimento da reação ou a porcentagem de perda de massa durante a hidrólise.

A **Tabela 3.1** resume as condições das hidrólises realizadas nesta etapa.

TABELA 3.1. CONDIÇÕES DAS HIDRÓLISES ESTUDADAS

Catalisador	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Código
Ácido	5	130-150	PR05HNO ₃
	10		PR10HNO ₃
	15		PR15HNO ₃
	30		PR30HNO ₃
	45		PR45HNO ₃
	60		PR60HNO ₃
Base	5	130-150	PR05NaOH
	10		PR10NaOH
	15		PR15NaOH
	30		PR30NaOH
	45		PR45NaOH
	60		PR60NaOH
Nenhum	5	130-150	PR05H ₂ O
	30		PR30H ₂ O
	60		PR60H ₂ O

Todos os produtos obtidos nestas hidrólises parciais, bem como o PET original, foram caracterizados quanto ao número de sítios ácidos, através de contra-titulação de hidróxido de sódio com biftalato de potássio, e capacidade de troca catiônica, através de testes de adsorções de azul de metileno e cátions metálicos.

Além disso, as amostras foram também caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e análise térmica (TG/DTG, DSC e TMA).

3.3. TITULAÇÕES

Uma das formas de determinação do número de sítios ácidos formados durante a hidrólise foi o método de contra-titulação de NaOH com biftalato de potássio.

No método utilizado, 30 mg da amostra foram colocados em um tubo de ensaio e então foram adicionados 2,00 mL de uma solução padronizada de hidróxido de sódio de concentração $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ e 25,00 mL de água destilada. A mistura foi deixada sob agitação magnética por tempos variados entre um minuto e vinte e quatro horas, para que os sítios ácidos pudessem ser neutralizados pela solução alcalina.

Após o tempo de neutralização, as amostras foram centrifugadas para a remoção de PET particulado e 10,00 mL da solução contendo o excesso de hidróxido de sódio foram titulados com uma solução de biftalato de potássio padronizado e de concentração $0,00150 \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir das concentrações final e inicial calcula-se a quantidade de sítios ácidos presentes em cada grama da amostra.

3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Outra técnica utilizada para a análise do PET e de seus produtos hidrolisados foi a microscopia eletrônica de varredura. Através desta técnica foram obtidas diversas micrografias. Também foram realizadas tentativas de observação da adsorção de metais através de microsonda.

3.5. ANÁLISE TÉRMICA

As amostras de PET, original e hidrolisadas, foram caracterizadas através de análise térmica. Foram utilizadas as técnicas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termomecânica (TMA).⁴²⁻⁴⁷

3.5.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

Na TG/DTG observa-se a variação de massa de amostra enquanto ela é submetida a um programa controlado de temperatura. Diversas informações podem ser obtidas através destes dados, tais como estabilidade térmica, temperaturas e produtos de decomposição e/ou oxidação, etc.⁴²

Neste trabalho utilizou-se a TG/DTG com o intuito de observar a estabilidade térmica da matriz polimérica submetida a condições de hidrólise parcial. A estabilidade térmica e a decomposição de um material é caracterizado por uma variação negativa de massa (perda de massa) na curva TG. O uso da DTG é importante para observar melhor as temperaturas de início, fim e de velocidade máxima de decomposição. Uma curva DTG não é nada mais do que a derivada primeira da curva TG. Assim, uma perda de massa aparece como um pico na curva DTG.⁴²

As curvas TG/DTG foram obtidas na termobalança TG50 da Mettler STARE, usando atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 200 mL.min⁻¹, faixa de temperatura 25-600°C e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Nestas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 8,00 mg, colocadas em cadinhos de alumina de 70 µL de capacidade.

3.5.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica DSC permite observação do fluxo de calor em uma amostra em relação a uma referência, enquanto elas são submetidas a um programa controlado de temperatura. Quaisquer mudanças endotérmicas ou exotérmicas que ocorram na amostra durante a análise são observadas. Informações típicas obtidas através de DSC são: temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de

mudança de fase cristalina e temperatura de transição vítrea (T_g). Esta última, de grande importância no caso dos polímeros.⁴²⁻⁴⁵

Para as análises de DSC utilizou-se o instrumento Shimadzu modelo DSC50, com faixa de temperatura de 25-350°C, razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹. Utilizou-se nestas análises cadinhos de alumínio com tampa, e cerca de 4,00 mg de cada amostra.

Antes das análises propriamente ditas, as amostras foram aquecidas até 130°C (aproximadamente 50°C acima T_g do PET), a 10°C.min⁻¹, e depois novamente resfriadas. Este processo é necessário para “apagar a história térmica” das amostras, ou seja, eliminar possíveis interferências na análise causadas por modificações térmicas sofridas pelas amostras antes da análise. Este é um processo internacional de padronização (normas ASTM D-3418 e E-1356), e deve ser utilizado para a comparação entre amostras.

3.5.3. ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

Embora menos utilizada que TG/DTG e DSC, a análise termomecânica pode ser de grande utilidade no estudo de diversos materiais, especialmente polímeros, e é capaz de fornecer informações muito importantes sobre as propriedades de um material. Nestas técnicas, uma amostra é submetida a um programa controlado de esforço mecânico (pressão, torção, estiramento, etc.) simultâneo a um programa controlado de temperatura. Assim, é possível observar mudanças nas propriedades mecânicas (elasticidade, resistência, coeficiente de expansão térmica, etc.) de uma amostra a diferentes condições de temperatura. Dentre as propriedades que podem ser observadas pela TMA está a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo esta técnica mais sensível para observar esta mudança do que o DSC.^{42-44,46-47}

No caso da TMA, a transição vítrea é observada como uma mudança no coeficiente de expansão térmica (α) do material. Este coeficiente é definido como:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P$$

onde L é a espessura ou comprimento da amostra, T é a temperatura e P indica pressão constante.⁴⁶

Utilizando-se uma sonda de pressão, onde a amostra é colocada entre um suporte e uma sonda submetida a uma determinada pressão, mede-se o quanto o material se expande ou contrai à medida que é submetido ao programa controlado de temperatura. Utilizando-se uma razão de aquecimento constante, observa-se no TMA uma reta com inclinação definida pelo coeficiente α . Assim, uma mudança no valor deste coeficiente, devido a T_g , por exemplo, implica em uma mudança na inclinação da curva observada no TMA (**Figura 3.1A**). Um valor positivo de α corresponde a uma expansão, enquanto valores negativos correspondem a contração.

Para a realização destas análises utilizou-se um aparelho Shimadzu modelo TMA50 equipado com uma sonda de pressão. Neste aparelho, a amostra foi colocada entre uma superfície plana e uma sonda, também plana, sensível a variações de espessura (dilatação) da amostra. Foi utilizado aquecimento constante à razão de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de $25\text{-}200^\circ\text{C}$, sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Foram testadas diferentes cargas iniciais sobre as amostras, optando-se por utilizar uma carga constante de zero grama. Nestas análises foram utilizadas amostras quadradas, com área superficial entre 4 a 9 milímetros quadrados e espessura entre 0,5 e 1,0 milímetros. A **Figura 3.1B** mostra um esquema de um aparelho TMA.

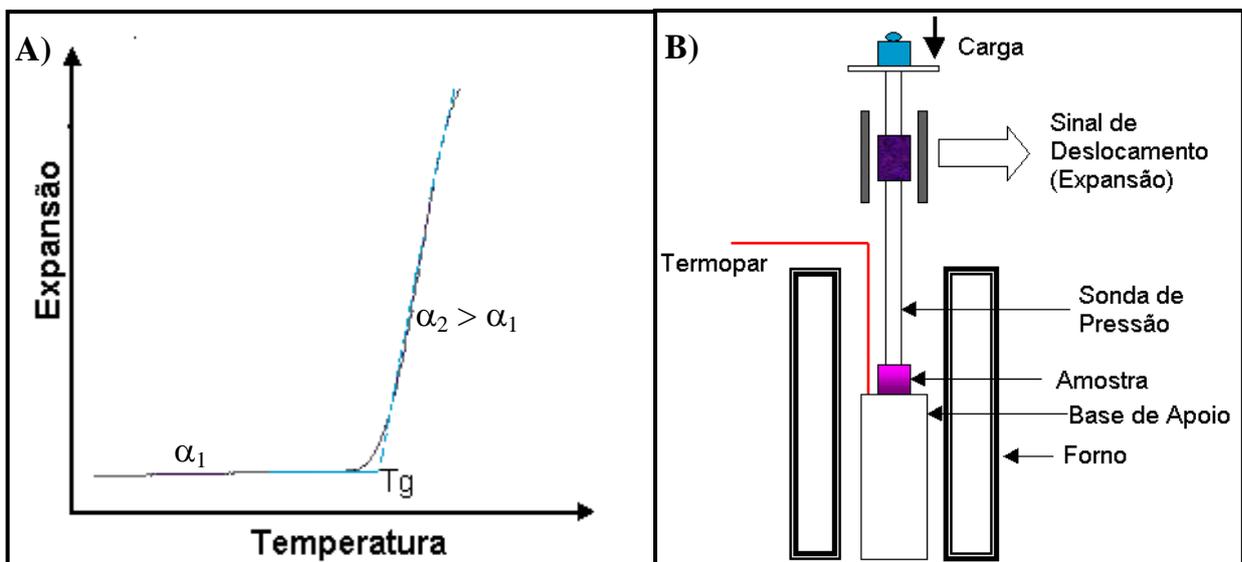


FIGURA 3.1. EXEMPLO DE UMA TRANSIÇÃO VÍTREA OBSERVADA EM UM APARELHO TMA DE PRESSÃO (A) E ESQUEMA DE UM APARELHO DE TMA (B)

3.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O PET original e as diversas amostras obtidas após o refluxo foram caracterizados através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, na faixa de $4400\text{-}515\text{ cm}^{-1}$, utilizando-se o aparelho FTIR, modelo Spectrum GX, da Perkin Elmer, com acessório para refletância total atenuada (ATR). Em cada análise foram utilizadas aproximadamente 0,3000 g de amostra.

Optou-se pelo uso do ATR porque a análise por espectroscopia no infravermelho através da técnica de transmitância, seja direta ou em pastilhas de KBr, mostrou-se inviável. Primeiro, porque a maioria das amostras não é facilmente pulverizada, e segundo, porque a absorção de radiação infravermelha por este polímero é bastante intensa, e considerando-se a espessura típica das amostras usadas, a maior parte das bandas de absorção ultrapassam a capacidade de leitura do aparelho utilizado.

Na técnica ATR o feixe de infravermelho não é transmitido através da amostra, mas refletido diversas vezes em sua superfície, como mostra a **Figura 3.2**. Desta forma, ocorre uma atenuação das bandas mais fortes, possibilitando a análise das amostras produzidas. Além disso, o ATR é mais sensível para a observação de grupos funcionais presentes na superfície da amostra, tendo uma menor capacidade de observar os grupos internos.

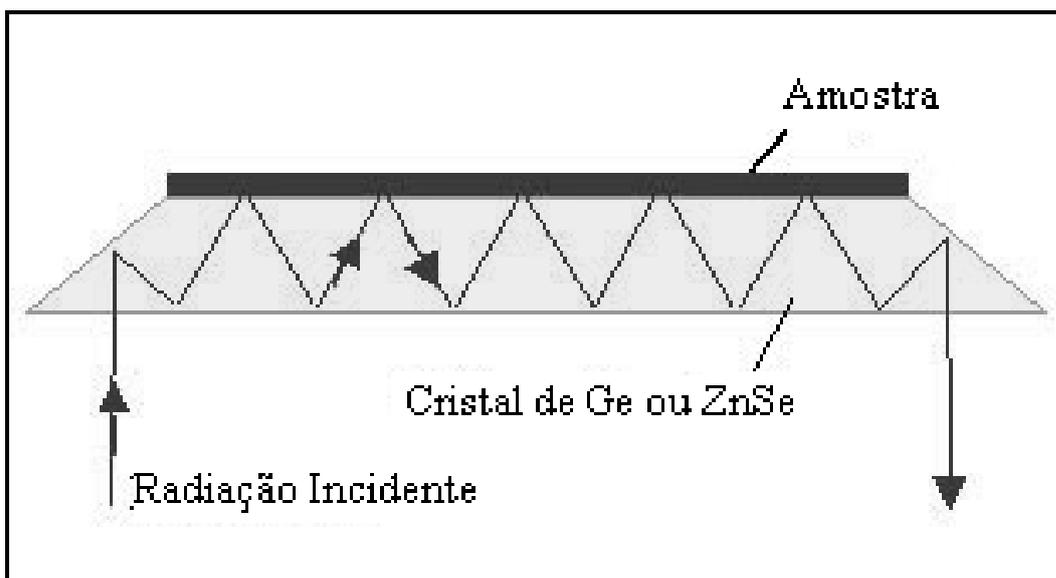


FIGURA 3.2. REFLEXÃO DA RADIAÇÃO INFRAVERMELHA EM UM ACESSÓRIO DE ATR

3.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os raios X, descobertos em 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen, correspondem a um conjunto de radiações eletromagnéticas de alta frequência, compreendidas entre a radiação ultravioleta e os raios gama, no intervalo de comprimento de onda de aproximadamente 0,5 a 2,5 Angstroms (0,05 a 0,25 nanômetro).⁴⁸⁻⁵⁰

Na difração de raios X (DRX) a radiação proveniente da fonte de raios X é selecionada e colimatada, incidindo sobre o material a ser analisado, detectando-se a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência (2θ). A intensidade da radiação difratada será máxima quando obedecer à chamada **Lei de Bragg (Figura 3.3)**. Quando a Lei de Bragg é cumprida, há interferência construtiva entre os feixes refletidos por diferentes planos cristalinos, enquanto para outros ângulos ocorre interferência destrutiva.⁴⁸⁻⁵⁰

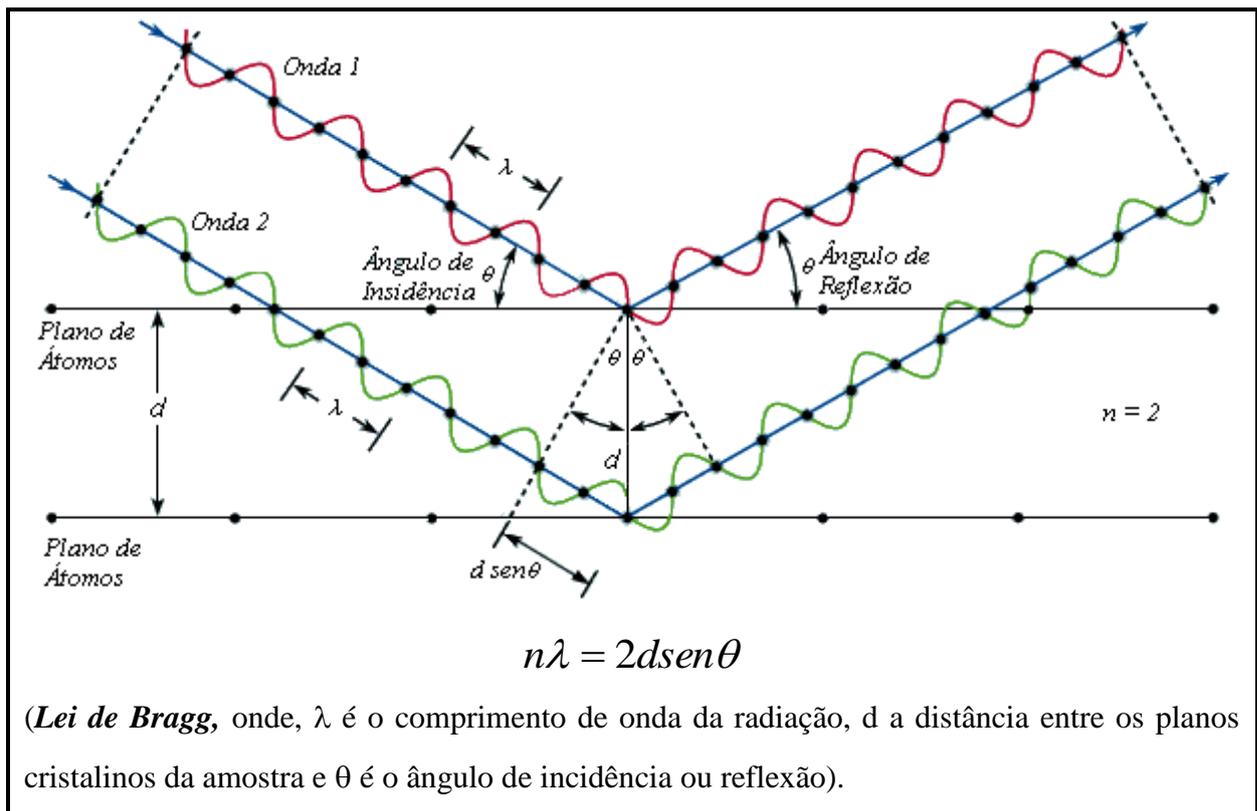


FIGURA 3.3. LEI DE BRAGG E A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENTRE DOIS PLANOS DE ÁTOMOS.

A partir da Lei de Bragg é possível determinar a distância entre os planos de átomos de uma rede cristalina, bastando para isso conhecer o comprimento de onda da radiação incidente (dada pelo material utilizado na produção de raios X, tipicamente o cobre) e o ângulo de incidência (obtida através de uma varredura dentro de uma faixa de valores de θ).

Para um cristal perfeito e infinito, um difratograma de raios X apresentaria um conjunto de linhas discretas em ângulos iguais a $n\lambda$. Entretanto, diversos fatores alargam estas linhas (tamanho do cristal, imperfeições da rede cristalina, etc.), formando bandas. A largura de uma banda está diretamente ligada a perfeição da rede cristalina. Para materiais cristalinos observam-se tipicamente bandas estreitas, enquanto para materiais totalmente amorfos observa-se uma única banda larga e pouco intensa.⁴⁸⁻⁵⁰ É possível, portanto, calcular o tamanho médio dos cristalitos (L) a partir da largura do pico de maior intensidade presente. Este cálculo é feito a partir da equação de Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em radianos) e θ é o ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda.⁴⁹

Neste trabalho foram realizados os cálculos para tamanho dos cristalitos e distância entre os planos cristalinos das amostras de PET, bem como a cristalinidade relativa destas amostras (a partir da intensidade relativa dos picos).

As difrações de raios X foram realizadas no Laboratório de Análise por Raios X do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da UFMG, aos cuidados do aluno Roberto Couceiro Lois. Nestas análises foram realizadas utilizando-se o gerador de raios X PW-1830 e o Goniômetro modelo PW-3020, ambos da Philips, e usando a radiação $K_{\alpha 1}(\text{Cu})$ de 0,154 nm. Para a realização destas análises, cerca de 0,3000 g das amostras foram previamente incorporadas de forma homogênea a uma matriz de parafina, uma vez que a maior parte dos materiais analisados não puderam ser pulverizados.

3.8. ADSORÇÕES

3.8.1. ADSORÇÃO DE CÁTIONS

Uma das aplicações pretendidas para o PET parcialmente hidrolisado é o seu uso como resina de troca catiônica. A capacidade de troca iônica destas resinas está diretamente relacionada ao número de sítios ácidos que ela possui, e pode ser determinada através de processos de adsorção de espécies iônicas apropriadas.

Uma das maneiras de estudar as propriedades de adsorção de um material é através de isothermas de adsorção. Nesta técnica, constrói-se uma curva (isoterma) que relaciona a massa ou o número de mols do adsorbato (espécie adsorvida) por unidade de massa do material adsorvente ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ ou $\text{mmol}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) com a concentração de equilíbrio ou final, ou seja, após a adsorção, de soluções de diferentes concentrações iniciais (antes da adsorção) do adsorbato. Portanto, para construir estas isothermas é preciso determinar as concentrações de uma solução do adsorbato antes e depois dela entrar em contato com o adsorvente, e determinar a partir desta diferença de concentração a massa (ou número de mols) de adsorbato adsorvido em determinada massa de adsorvente.

A capacidade de troca iônica dos produtos obtidos foi determinada através de adsorção de espécies catiônicas, como azul de metileno (AM), Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . As concentrações de Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} foram determinadas através de espectrometria de absorção atômica por ionização de chama, enquanto que as concentrações do azul de metileno, Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, sendo que para o Cr^{3+} e o Fe^{2+} foi necessária a complexação prévia com EDTA e 1,10-ortofenantrolina, respectivamente.

No caso das espécies analisadas por espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, para cada espécie catiônica (cromo(III), ferro(II), previamente complexados, e azul de metileno) foi realizada uma verredura, para determinar os comprimentos de absorção máxima (λ_{max}) de cada uma delas.

Uma vez determinados os valores de λ_{\max} , foram realizadas medidas das soluções com diferentes concentrações, para determinar a linearidade da curva de calibração (até que valor de concentração as soluções das espécies iônicas obedecem a lei de Beer, $A=\epsilon bc$, onde A é a absorvância, ϵ é a absortividade molar, b é o caminho ótico e c é a concentração molar das soluções). As concentrações utilizadas nas isotermas de adsorção estavam dentro desta faixa de linearidade.

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se soluções iônicas de concentrações variando de 0 a 500 mg.L⁻¹, dependendo da espécie catiônica envolvida. Para cada concentração utilizada foram usadas aproximadamente 30,0 mg de amostra e 20,00 mL da solução contendo os cátions, em pH neutro. Também foram preparados brancos contendo as mesmas concentrações das soluções iônicas, mas sem a presença de material adsorvente (PET original ou hidrolisado), para serem utilizados como referência e para construir a curva de calibração. Os conjuntos preparados foram deixados em repouso por cerca de 24 horas, abrigados da luz. Após o tempo de adsorção, os frascos contendo as amostras foram centrifugados para remoção de eventuais partículas em suspensão que poderiam interferir na análise.

No caso das adsorções de cádmio, cobre e zinco, cujas concentrações foram determinadas a partir de absorção atômica, as soluções foram separadas das amostras e enviadas diretamente para a análise, juntamente com soluções para a curva de calibração e determinação da concentração inicial (com as mesmas concentrações de adsorbato, mas sem a presença do adsorvente) e brancos (soluções sem a presença do adsorbato, mas que foram deixadas em contato com o adsorvente).

Já no caso das demais espécies catiônicas, que foram analisadas por espectrometria de absorção molecular na região do UV-visível, o processo após a centrifugação foi diferente para cada uma delas.

Para o azul de metileno e ferro(III), as análises por UV-Visível foram realizadas diretamente a partir de alíquotas das soluções centrifugadas, mas no caso das soluções de maior concentração foi necessário uma diluição prévia com água, 1:1, para que a concentração ficasse dentro do limite de leitura do aparelho.

Para as adsorções de cromo(III), após a centrifugação foram separadas alíquotas de 10,00 mL de cada solução, e a estas adicionadas 10,00 mL de solução de EDTA 0,1 mol.L⁻¹. As soluções resultantes foram deixadas em repouso por pelo menos oito horas, até a complexação total dos íons metálicos pelo EDTA, o que resulta em soluções de coloração violeta, passíveis de serem analisadas por espectrometria no UV-visível. As leituras espectrofotométricas foram realizadas a partir desta solução final.

Já para as adsorções de ferro (II), após a centrifugação foram coletadas alíquotas de 1,00 mL das soluções, e a estas alíquotas foram adicionadas 5,00mL de solução de 1,10-ortofenantrolina 5,00 mol.L⁻¹ e 5,00 mL de água. As soluções resultantes foram deixadas em repouso por pelo menos uma hora, para complexação completa, resultando em uma solução de coloração avermelhada, e depois analisadas através do espectrofotômetro.

Foi ainda testada a possibilidade de realizar a adsorção de outros cátions, tais como Ni²⁺ e Co²⁺, mas a dificuldade de utilização da absorção atômica e a não possibilidade de complexação destes cátions com agentes complexantes disponíveis, impediram o uso destas análises.

3.8.2. ADSORÇÕES DE AMINA

Também foram realizados testes de adsorção de amina (piridina) pelo PET. Este é um método comum para a determinação do número de sítios ácidos, bem como para sua classificação como ácido de Brønsted ou de Lewis.⁵¹⁻⁶²

A análise das amostras após a adsorção foi realizada através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (por ATR), observando-se as bandas características da amina adsorvida. Isto é especialmente interessante no caso da adsorção de piridina. As bandas características da piridina ocorrem em posições diferentes dependendo se ela estiver adsorvida apenas fisicamente, adsorvida quimicamente em sítios ácidos de Brønsted, ou se adsorvida quimicamente em sítios ácidos de Lewis, conforme indicado na **Tabela 3.2** (p.31) Assim, é possível saber se a

adsorção da amina pelo PET é um fenômeno puramente físico, ou se de fato ocorre a interação da piridina com os possíveis sítios ácidos formados durante a hidrólise, bem como ter uma idéia aproximada da quantidade relativa destes sítios presentes nas diferentes amostras.

TABELA 3.2. BANDAS CARACTERÍSTICAS DA PIRIDINA ADSORVIDA^{58,60}

Sítio de Adsorção	Posição aproximada das bandas características (cm ⁻¹)
Adsorção Física	1580, 1439.
Ácido de Brønsted	1638, 1611, 1545, 1480.
Ácido de Lewis	1620, 1490, 1450.

As adsorções de amina foram realizadas de modo semi-quantitativo. Cerca de 1,0 mL da amina foram colocadas sobre uma camada de algodão dentro de um tubo de ensaio (**Figura 3.4**), e sobre uma segunda camada de algodão foram colocadas cerca de 0,300 g de amostra (PET ou PET hidrolisado). O tubo foi lacrado com algodão e parafilm[®], e deixado em repouso, à temperatura ambiente e abrigado da luz, por 24 horas. Após o tempo de adsorção as amostras foram coletadas cuidadosamente e armazenadas sob refrigeração até o momento das análises.

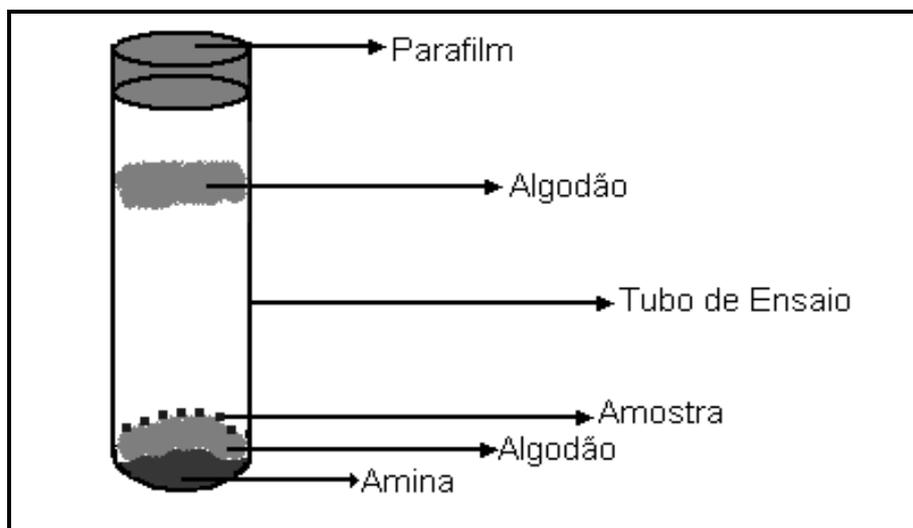


FIGURA 3.4. ESQUEMA DA MONTAGEM UTILIZADA PARA ADSORÇÃO DE AMINAS PELO PET

3.9. ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE

Foram realizadas medidas de área superficial através da técnica BET, utilizando o aparelho Autosorb-1, da Quantachrome Instruments. Esta técnica baseia-se na medição do número de moléculas de um gás (normalmente nitrogênio) que é adsorvido pela amostra. Através deste valor, obtido através da medida da variação de pressão do gás, e conhecendo-se o volume molecular do mesmo, é possível calcular a área superficial da amostra. Estas medidas foram feitas para apenas algumas amostras.

Para uma caracterização mais profunda, foi planejado a medição do tamanho e do número de macroporos nas amostras através de porosimetria de mercúrio. Amostras foram enviadas para a Universidad Nacional de San Luis (UNSL), na Argentina, aos cuidados do Professor Dr. Karim Sapag, onde estas análises seriam realizadas, mas devido a problemas técnicos os resultados não foram obtidos até o presente momento.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados deste trabalho serão apresentados separadamente em dois capítulos. No primeiro, serão apresentados os resultados referentes ao processo de hidrólise, seus mecanismos e as mudanças estruturais ocorridas no PET durante a hidrólise ácida ou alcalina. No segundo capítulo serão apresentados os resultados referentes às propriedades de adsorção do PET hidrolisado e sua potencialidade para aplicação como resina de troca iônica.

Cada um destes capítulos contará primeiramente com uma pequena introdução específica sobre o assunto abordado e, somente depois, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

Hidrólise do PET

Inicialmente, neste capítulo, será apresentada uma introdução específica sobre a estrutura do PET e sua hidrólise, mostrando os principais mecanismos propostos para estas hidrólises. Posteriormente serão apresentados os resultados experimentais deste trabalho.

Primeiramente realizou-se a hidrólise do PET em diferentes condições, na ausência ou presença de catalisadores ácidos ou alcalinos. Comparando as diferenças entre os produtos das diversas hidrólise, pôde-se observar que há uma diferença considerável entre aqueles originários das hidrólises ácidas e alcalinas. A maior perda de massa e maior número de grupos ácidos formados na hidrólise ácida, bem como a maior fragilidade e presença de rachaduras nos produtos destas hidrólises, se comparados com os produtos de hidrólise alcalina ou neutra, sugerem que tais hidrólises ocorrem através de mecanismos diferentes.

O estudo através das técnicas de análise térmica mostrou que ocorre uma mudança estrutural no PET devido ao processo de hidrólise, e a difração de raios X confirma esta mudança estrutural, relacionando-a a um aumento da cristalinidade do material, no caso das hidrólises ácidas.



4. HIDRÓLISE DO PET

4.1. INTRODUÇÃO

A hidrólise do PET é um processo de desesterificação, e pode ser realizado utilizando-se meio neutro, ou com a adição de catalisadores ácidos ou alcalinos, conforme mostrado na **Figura 4.1**.

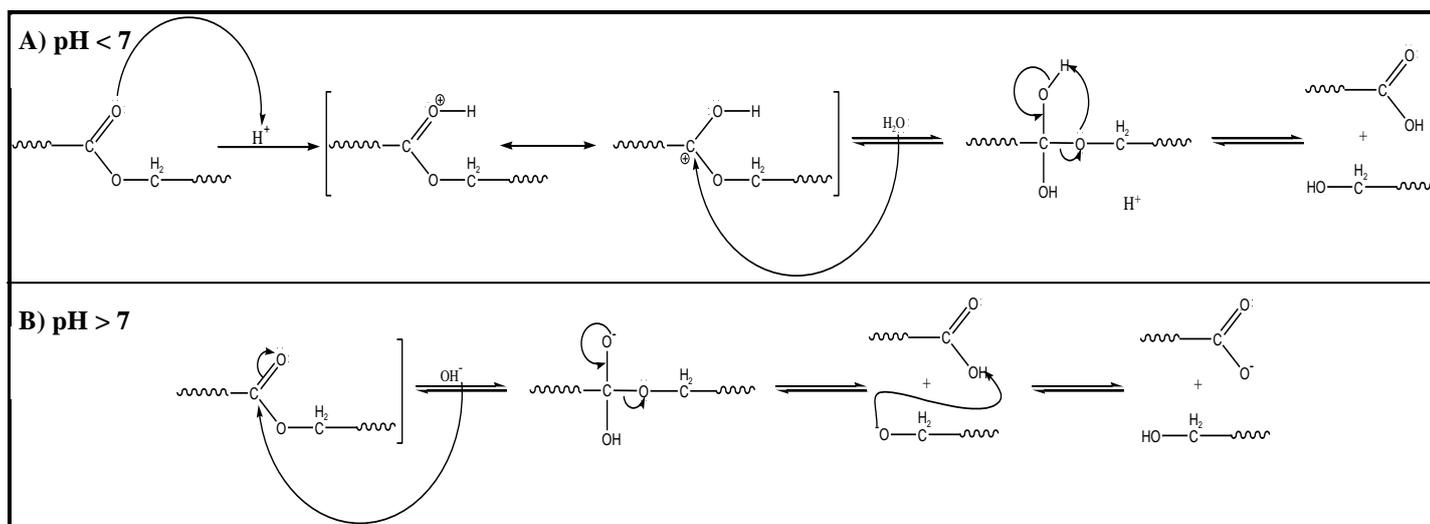


FIGURA 4.1. MECANISMOS DE HIDRÓLISE DE UM ÉSTER

Neste trabalho foram realizadas reações de hidrólise parcial utilizando-se catalisadores destes dois tipos, especialmente o hidróxido de sódio e o ácido nítrico.

Para entender os resultados obtidos é necessário primeiro ter uma visão geral da estrutura do PET e dos mecanismos de hidrólises propostos, até o momento, na literatura.

O PET é um polímero semicristalino, com grau de cristalinidade usualmente variando entre 0% e 50%. Quanto maior a cristalinidade do PET maior será sua dureza, fragilidade, densidade e opacidade, e menor sua permeabilidade à água, de forma que PET mais cristalinos seriam menos sensíveis à hidrólise.²⁴

A estrutura do PET é normalmente representada utilizando o modelo da cadeia dobrada (**Figura 4.2A**), no qual regiões cristalinas (ou cristalitos) estariam separados por regiões amorfas, que dobram a cadeia em camadas sobrepostas de regiões cristalinas, formando blocos alternados de regiões cristalinas e amorfas.²⁴ O outro modelo, utilizado para o PET produzido através do processo de extrusão, no qual regiões cristalinas também estariam alternadas com regiões amorfas, mas ambas estariam orientadas no sentido da extrusão (**Figura 4.2B**).⁴⁶

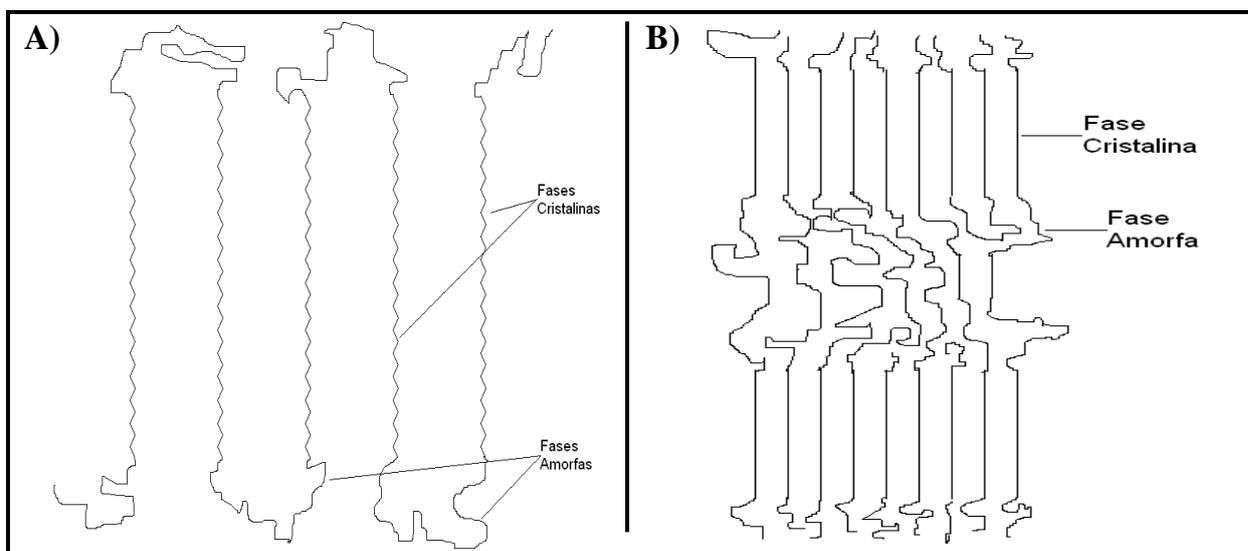


FIGURA 4.2. MODELOS ESTRUTURAIS PARA O PET SEMICRISTALINO: A) MODELO DA CADEIA DOBRADA; B) MODELO DAS CADEIAS ORIENTADAS POR EXTRUSÃO.

Nas regiões cristalinas, as cadeias do PET seriam caracterizadas por ligações ésteres com conformação *trans*-, que permitem melhor empacotamento das cadeias, enquanto nas regiões amorfas não haveria uma conformação preferencial destas ligações (**Figura 4.3**).^{12,46}

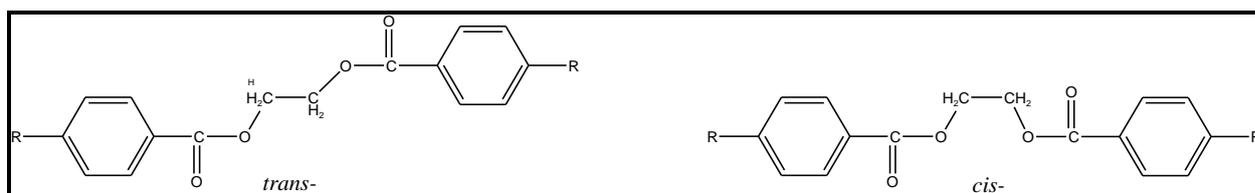


FIGURA 4.3. CONFORMAÇÕES TRANS- E CIS- PARA AS LIGAÇÕES ESTERES DO PET

De acordo com estes modelos, devido à maior impermeabilidade da fase cristalina, as reações de hidrólise ocorreriam preferencialmente nas regiões amorfas. Devido a formação de grupos -COOH e -OH nestas regiões amorfas, podem ocorrer ligações de hidrogênio (**Figura 4.4**), o que favorece a cristalização destas fases. Este efeito é especialmente importante quando a hidrólise é realizada a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea (T_g) do PET (70-80°C), onde a mobilidade das cadeias poliméricas é maior. Desta forma, durante o processo de hidrólise, ocorreriam simultaneamente uma redução da massa molar média, devido à remoção de partes das cadeias de polímero na forma de oligômeros, e um aumento da cristalinidade do material, devido à formação de ligações de hidrogênio.^{12,23,25,47} Este fenômeno é comumente chamado de cristalização química.

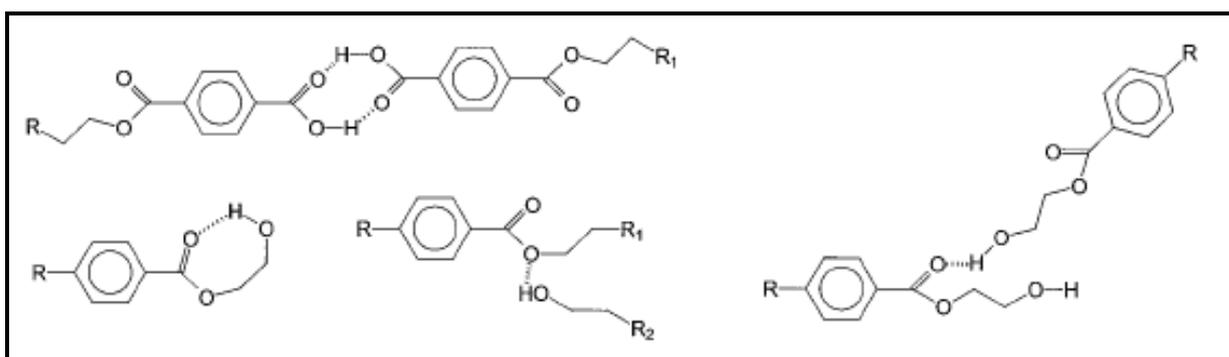


FIGURA 4.4. LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO FORMADAS NO PET DEVIDO À HIDRÓLISE

Outros modelos propõem que a hidrólise ocorre preferencialmente nas extremidades das cadeias poliméricas, liberando ácido tereftálico, etilenoglicol e dímeros, trímeros ou outros compostos de baixa massa molar derivados dos grupos monoméricos de etileno tereftalato.^{23,29}

Diversos modelos cinéticos têm sido propostos para a hidrólise do PET.^{23,26-27,29} Diversos autores observaram um efeito de auto-aceleração do processo hidrolítico, e alguns atribuem este fato a um efeito catalítico dos grupos ácidos terminais das cadeias poliméricas.^{23,29} Estes grupos ácidos atuam como fontes de prótons, ao mesmo tempo em que aumentariam a hidrofiliabilidade da rede polimérica. Além disso, à medida que a hidrólise se processa, há a formação de um maior número de extremidades de cadeia, o que também aceleraria o processo.^{23-27,29-32} Outros autores observaram que a

hidrólise é dependente da facilidade da difusão da água e do catalisador no filme de PET, sendo este um fator limitante.^{26-27,31-32}

Normalmente a hidrólise do PET a temperaturas abaixo de seu ponto de fusão é considerada como sendo um processo de interface sólido-líquido. Inicialmente foi proposto o modelo de encolhimento do núcleo (“Shrinking-Core Model”) para descrever este processo de hidrólise. Neste modelo a hidrólise ocorreria em uma camada superficial da partícula de polímero, removendo esta camada e passando para a camada seguinte, reduzindo gradativamente o tamanho da partícula (**Figura 4.5**). Alguns autores, entretanto, propõem um modelo modificado do modelo de encolhimento do núcleo para descrever este processo.²⁶⁻²⁷

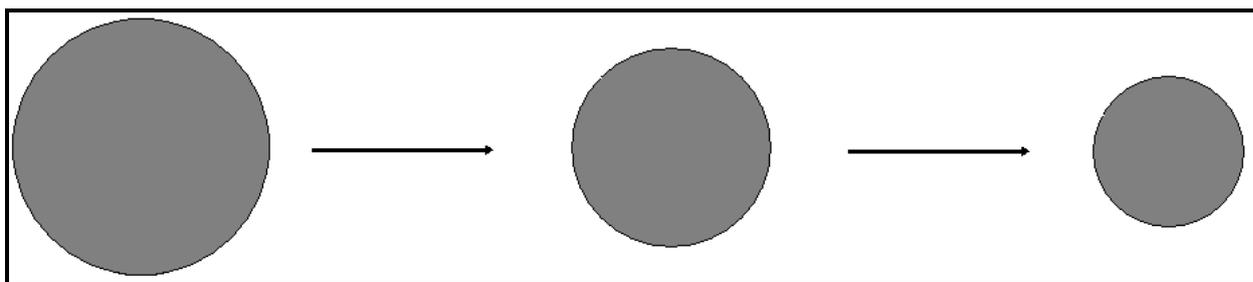


FIGURA 4.5. MODELO DE ENCOLHIMENTO DO NÚCLEO (“SHRINKING-CORE MODEL”)

Yoshioka et al,²⁶ observaram que para a hidrólise do PET catalisada por HNO_3 13mol.L^{-1} , a uma temperatura de 100°C , este processo ocorre sem formação de rachaduras na superfície da partícula, e que há uma deposição de ácido tereftálico (AT) e outros produtos de hidrólise insolúveis em meio ácido, sobre a superfície da partícula. Eles atribuíram a esta deposição a redução na velocidade de hidrólise, uma vez que tal depósito impediria o ataque da água ao PET (**Figura 4.6A**). Entretanto, em outro trabalho, Yoshioka et al.²⁷ observaram que esta deposição não ocorre no caso da hidrólise do PET realizada com ácido sulfúrico $3-9\text{ mol.L}^{-1}$ a temperaturas entre 150°C e 190°C , e ocorre ainda a formação de rachaduras e poros no PET (**Figura 4.6B**), o que aumentaria a área superficial e seria responsável pela maior velocidade desta hidrólise.

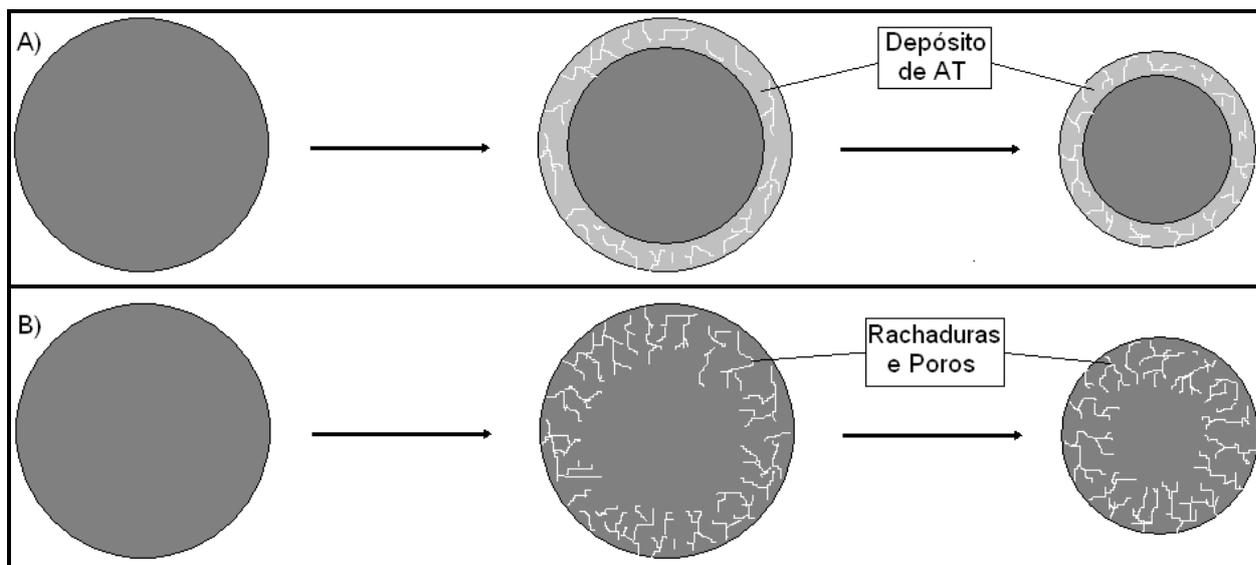


FIGURA 4.6. MODELO MODIFICADO DO ENCOLHIMENTO DO NÚCLEO PARA O PET:
A) HIDRÓLISE COM DEPOSIÇÃO DE AT; B) HIDRÓLISE SEM DEPOSIÇÃO DE AT.

A maioria destes estudos refere-se a hidrólises neutras ou ácidas, e pouco é dito sobre as hidrólises alcalinas. Entretanto, é possível também supor que o modelo modificado do encolhimento do núcleo seja válido para estes casos. Além disso, no caso das hidrólises alcalinas não haveria deposição de AT, uma vez que este é solúvel em meio básico.

Independente do modelo utilizado, é sempre observado que a velocidade da hidrólise aumenta com o aumento da concentração do catalisador, embora volte a reduzir quando a concentração de água diminui. Esta velocidade de hidrólise também é inversamente proporcional ao tamanho das partículas do PET, o que é esperado para um processo sólido-líquido, que depende da área superficial do sólido.²⁶⁻²⁷

Uma outra observação importante relacionada à velocidade da hidrólise é sua grande dependência da temperatura. Reações realizadas a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea do PET (70-80°C) ocorrem muito mais lentamente do que aquelas realizadas a temperaturas superiores. Enquanto hidrólises realizadas a temperatura ambiente podem levar vários dias até a despolimerização completa, a temperaturas acima de 100°C esta decomposição demora menos de duas horas. Esta diferença pode ser explicada devido à maior solubilidade dos produtos de hidrólise e a

maior mobilidade das cadeias poliméricas a temperaturas mais altas, o que permitiria uma maior difusão de água e catalisador no interior das partículas.²⁶⁻²⁷

É também visto que as propriedades termomecânicas do PET variam quando ele é tratado termicamente. Simultaneamente com um aumento da densidade e cristalinidade do PET, ocorre um aumento de sua temperatura de transição vítrea, que pode alcançar valores superiores a 120°C dependendo do tratamento térmico.^{46-28,45-43}

O PET possui temperatura de fusão de 245-265°C, com transição vítrea, para o PET de baixa cristalinidade, de 73-80°C.⁴³ Ele se decompõe, em atmosfera de nitrogênio, em uma única etapa, a temperatura de 370-500°C, deixando um resíduo carbonáceo de 15-20%.^{10,15-17}

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1. ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE

As hidrólises preliminares descritas no item 3.2. (página 19), foram realizadas principalmente para a escolha das melhores condições de hidrólise a serem utilizadas nas etapas seguintes. Foram escolhidas as hidrólises com ácido nítrico e hidróxido de sódio, com concentrações de $11,6 \text{ mol.L}^{-1}$ e temperatura de 130-150°C.

Estas concentrações e temperaturas foram escolhidas por possibilitarem hidrólises mais rápidas e com melhor reprodutibilidade. Em concentrações e temperaturas mais baixas o tempo exigido para a hidrólise é muito maior (chegando a dias em alguns casos), e o controle das condições reacionais torna-se mais difícil.

Dentre os ácidos testados (ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico), o ácido nítrico foi o escolhido por diversos motivos.

O ácido clorídrico foi descartado por não permitir hidrólise em condições de concentração e temperaturas maiores, devido à perda de HCl gasoso. Este problema poderia ser resolvido utilizando-se sistemas fechados, mas a maior simplicidade no uso de outros ácidos é mais vantajosa.

O ácido sulfúrico tem a vantagem de permitir hidrólises a concentrações elevadas, bem como permitir o uso de temperaturas mais altas sem perda do catalisador. A eficiência da hidrólise com este ácido também é bastante elevada, permitindo o uso de tempos de reação relativamente curtos. Entretanto, nas hidrólises realizadas com este ácido houve a formação de diversos produtos secundários de coloração marrom escura e de difícil remoção, que contaminaram os produtos.

O ácido nítrico tem a vantagem de permitir o uso de concentrações e temperaturas relativamente elevadas, com tempo de hidrólise pequeno e sem a formação de produtos secundários indesejáveis.

No caso dos catalisadores alcalinos, tanto o hidróxido de sódio quanto o de potássio apresentaram rendimentos de hidrólise similares, e o hidróxido de sódio foi o escolhido por ser mais solúvel, sendo de mais fácil manipulação neste sentido, e também permitindo o uso de concentrações maiores de hidróxido.

4.2.2. *HIDRÓLISES PRINCIPAIS*

Os tempos de hidrólises escolhidos foram de 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos, permitindo o acompanhamento detalhado das mudanças ocorridas durante o processo. Para tempos superiores a 60 minutos a hidrólise é completa, tanto para o catalisador ácido quanto para o básico.

Como referência em diversas análises, foram preparadas amostras submetidas às mesmas condições de temperaturas e tempo, mas sem a presença de qualquer catalisador ácido ou alcalino.

O **Anexo 1** lista todas as hidrólises realizadas nesta etapa, indicando as condições de reação e os resultados de rendimento, em termos de porcentagem de perda de massa (fração de massa do material que é perdida durante a hidrólise, na forma de ácido tereftálico, etilenoglicol e outros produtos de hidrólise), e de número de sítios ácidos presentes em diversas delas.

Muitas diferenças foram observadas entre as hidrólises ácidas e alcalinas. Visualmente, é possível notar que os produtos de hidrólise ácida são mais opacos e cheios de rachaduras, enquanto os produtos de hidrólises alcalinas são menos afetados pelo processo de hidrólise.

Há um aumento da dureza e da densidade em todas as amostras, em especial naquelas submetidas a maiores tempos de refluxo. Os produtos de hidrólise ácida mostraram-se ainda muito mais frágeis e quebradiços do que os produtos das hidrólises alcalinas, que não mostraram mudanças tão intensas.

O PET submetido às mesmas condições de reação, mas sem a presença de catalisador, também apresentou visualmente um aumento de densidade e dureza, mas não apresentou qualquer opacidade e não ficou quebradiço.

Essas mudanças físicas observadas foram atribuídas a um possível aumento de cristalinidade do material, relacionado ao processo de hidrólise (cristalização química). Por outro lado, o fato de ocorrer também com o PET hidrolisado sem a presença de qualquer catalisador pode indicar que tal cristalização é, ao menos em parte, devido às condições térmicas da reação. Uma vez que as hidrólises foram realizadas a

temperaturas superiores a temperatura de transição vítrea (T_g) do PET (70-80°C), a maior mobilidade das cadeias poliméricas pode ter favorecido a cristalização.

A **Figura 4.7** mostra a variação de perda de massa para as hidrólises ácidas e alcalinas para os diferentes tempos reacionais. Observa-se que a hidrólise se inicia lentamente, mas após cerca de dez minutos começa a se tornar mais rápida. Este fato se deve, provavelmente, ao tempo de estabilização da temperatura do meio reacional.

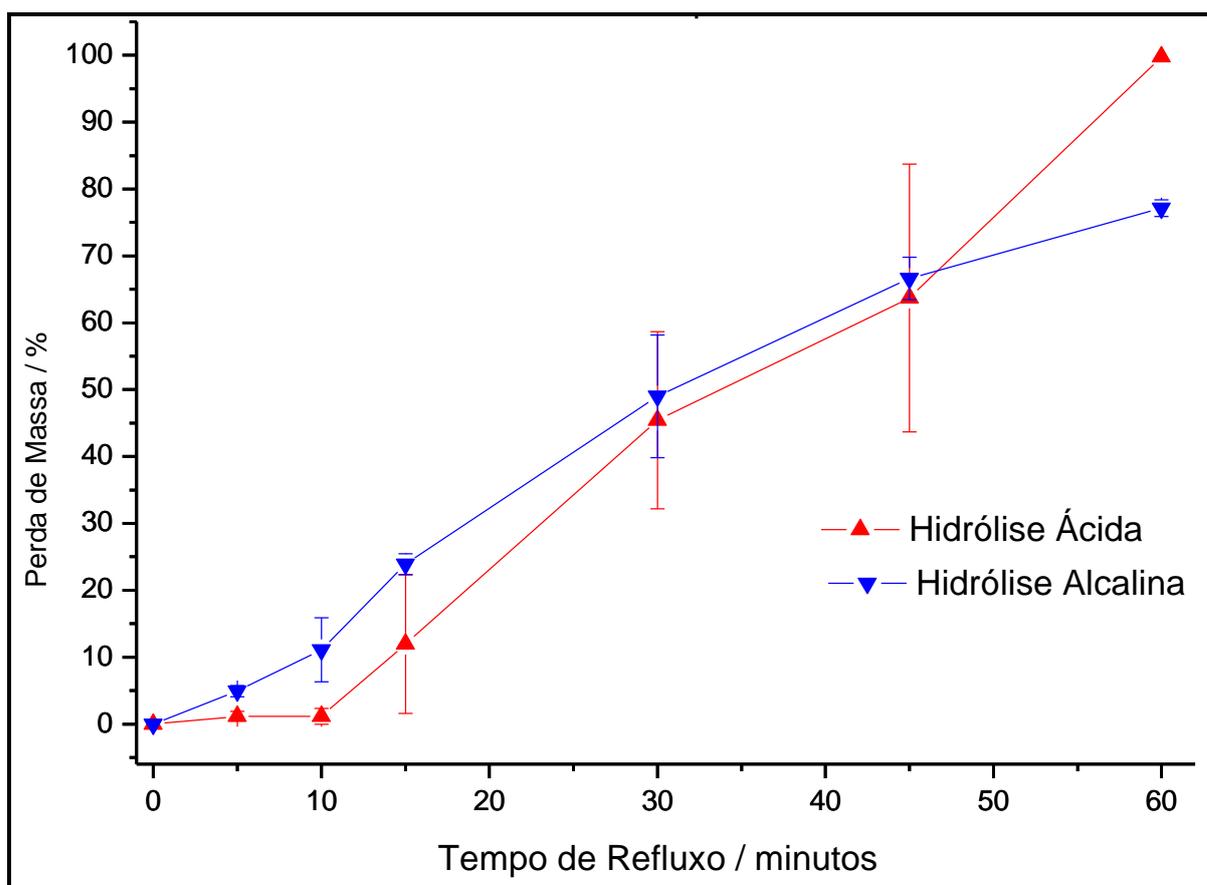


FIGURA 4.7. RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE REFLUXO E PERDA DE MASSA PARA AS HIDRÓLISES ÁCIDA E BÁSICA DO PET

É possível notar também, através das barras de erro, uma variação relativamente grande da perda de massa para uma mesma condição reacional, especialmente nas hidrólises ácidas. Este fato pode estar relacionado a vários fatores:

- Fragilidade mecânica dos produtos de hidrólise ácida: os produtos de hidrólise ácida, devido sua grande fragilidade, são fragmentados pela agitação ainda durante a reação de hidrólise. Esta fragmentação leva a uma perda maior de material durante o processo de lavagem, reduzindo a massa efetivamente pesada;

- Variações da temperatura reacional: como dito na introdução, a hidrólise do PET é fortemente influenciada pela temperatura. Variações relativamente pequenas de temperatura durante a hidrólise pode ter levado a variações consideráveis de perda de massa. Para minimizar este efeito, as reações inicialmente realizadas a temperaturas do banho de óleo de 130-135°C passaram a ser conduzidas a temperaturas de 145-150°C. Isto garantiu que a temperatura do meio reacional ficasse mais estável;
- Heterogeneidade das amostras de PET utilizadas. Como as diversas coletas de dejetos e amostragens foram realizadas em diferentes períodos, as amostras utilizadas podem possuir características diferentes.

Ainda de acordo com a **Figura 4.7**, observa-se que inicialmente, até 15 minutos, a hidrólise alcalina tende a apresentar uma maior eficiência para um mesmo tempo de refluxo do que a hidrólise ácida, mas estas tendências são invertidas posteriormente. Para o tempo de 60 minutos a hidrólise ácida é praticamente total, enquanto para a alcalina a perda de massa é ainda de 77%.

As diferenças entre as velocidades de hidrólise ácida e alcalina, e entre as propriedades observadas visualmente nos produtos de hidrólise, levaram a suposição de que estes dois processos de hidrólise ocorrem por mecanismos diferentes. Uma possibilidade para explicar estes mecanismos é dada a seguir:

O efeito de deposição do AT sobre as partículas de PET reduz a velocidade inicial das hidrólises ácidas, o que não ocorre no caso das hidrólises alcalinas, uma vez que o ácido tereftálico é solúvel em meio básico. A hidrólise ácida somente passaria a ser mais rápida do que a básica em tempos maiores de refluxo devido à remoção desta camada de AT e a fragmentação das partículas, provocadas pela agitação.

4.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas através da MEV (**Figura 4.8**) mostram diferenças significativas nas texturas dos PET's hidrolisados em meio ácido básico.

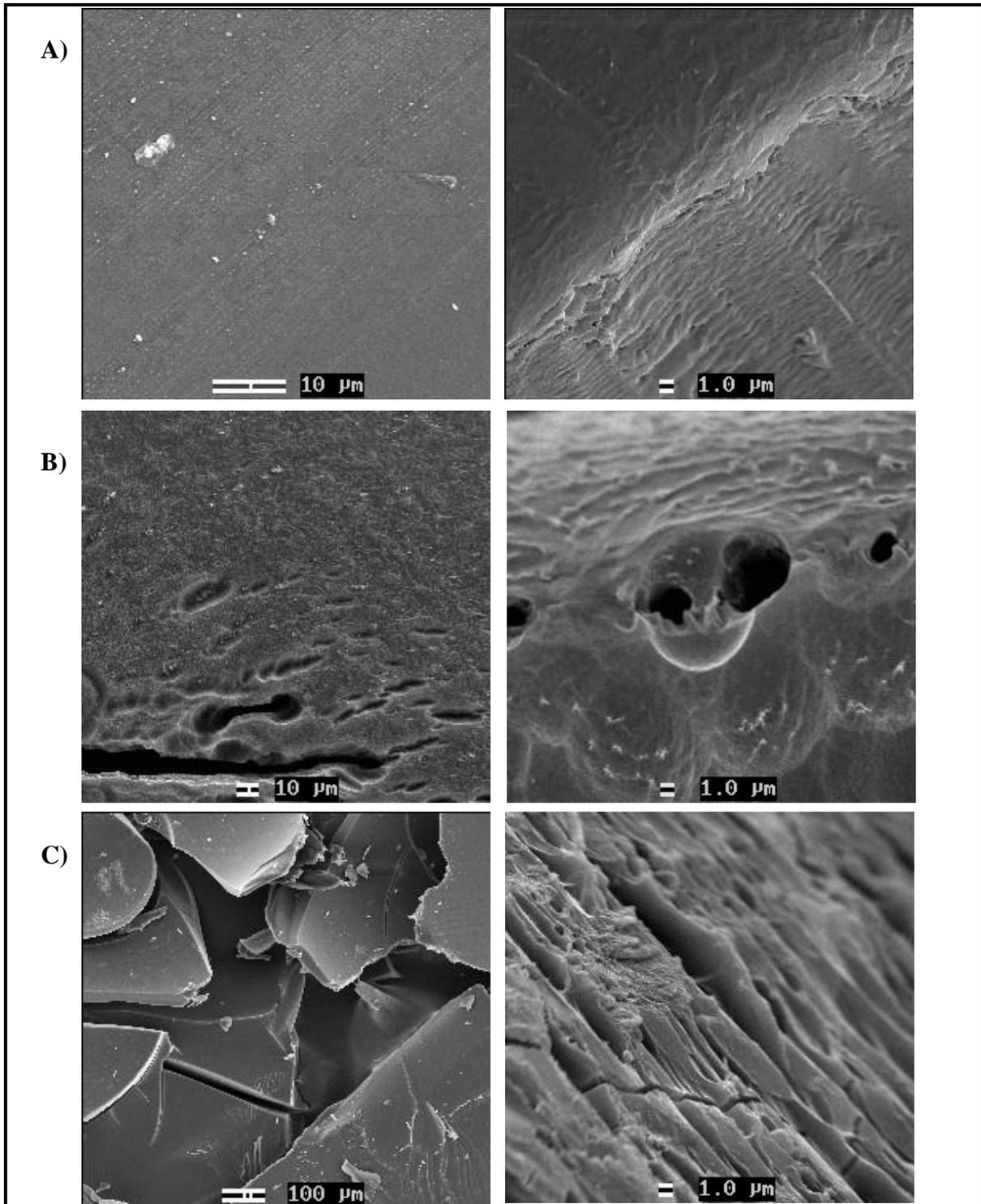


FIGURA 4.8. MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA O PET ORIGINAL (A) E PET HIDROLISADO POR 30 MINUTOS EM BASE (B) E EM ÁCIDO (C)

O PET original (**Figura 4.8A**) apresenta uma superfície homogênea e lisa, livre de porosidade ou rachaduras. O PET hidrolisado em meio alcalino (**Figura 4.8B**) mostra sinais de reação, com formação de cavidades, mas ainda com uma superfície bastante homogênea. Já o PET hidrolisado usando ácido nítrico (**Figura 4.8C**) mostra uma superfície muito heterogênea e cheia de rachaduras.

Este resultado está de acordo com a maior fragilidade do PET hidrolisado em meio ácido, e também indica que a hidrólise ácida promove mudanças mais intensas no material. Este é um indício de que tal hidrólise pode estar ocorrendo internamente à partícula do polímero, enquanto a hidrólise alcalina afeta o PET superficialmente.

4.2.4. TITULAÇÃO E SÍTIOS ÁCIDOS

A hidrólise do PET consiste no rompimento de ligações do tipo éster (-COOC-) levando a formação de grupos carboxílicos terminais (-COOH), sendo os principais sítios ácidos presentes na matriz polimérica do PET hidrolisado (**Figura 4.9**).

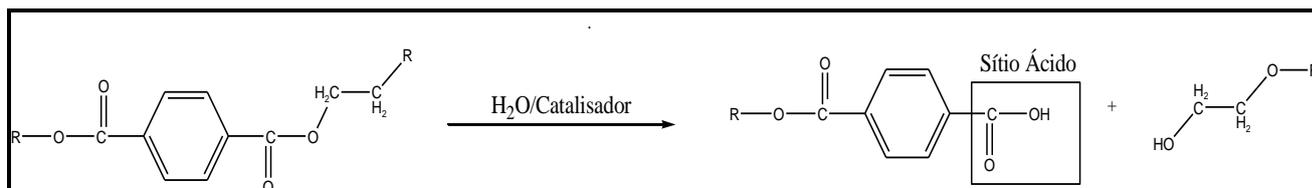


FIGURA 4.9. FORMAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS NO PET HIDROLISADO

Durante o processo de hidrólise alcalina, os sítios ácidos são produzidos sob a forma de carboxilato (-COO⁻Na⁺) e na hidrólise ácida os sítios ácidos inicialmente produzidos sob a forma de ácidos carboxílicos (-COOH), mas são convertidos a carboxilatos durante o processo de lavagem com hidróxido de sódio para a remoção do ácido tereftálico depositado. Por isso, antes da determinação do número de sítios ácidos, foi necessário um cuidadoso tratamento das amostras, que foram lavadas extensivamente com ácido clorídrico 4 mol.L⁻¹ para a regeneração dos sítios ácidos a serem determinados (**Figura 4.10**).

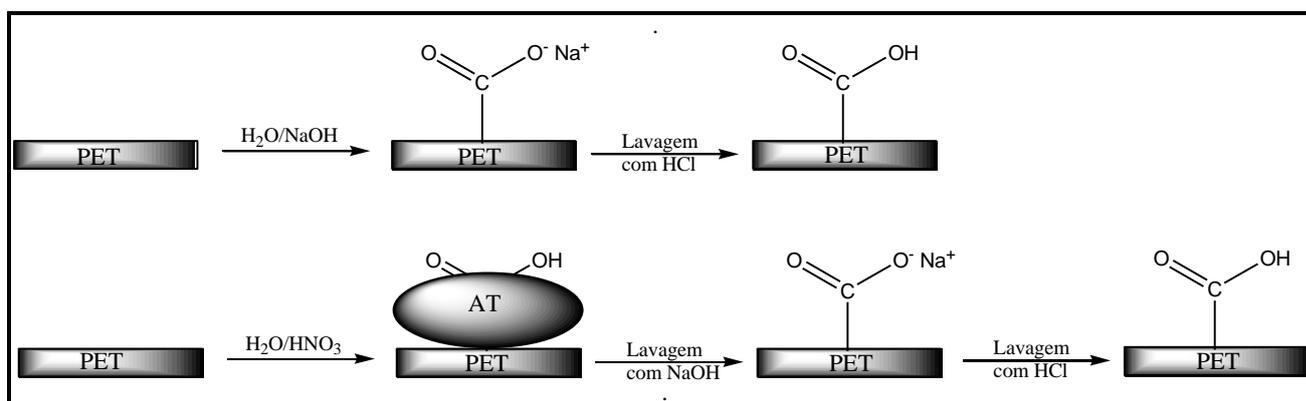


FIGURA 4.10. FORMAÇÃO E REGENERAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS

A determinação do número de sítios ácidos foi realizada através de contra-titulação. As amostras foram deixadas em agitação durante 24 em solução de NaOH $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$. Após o tempo de agitação, a concentração da solução final foi determinada através de titulação com biftalato de potássio $0,00150 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os valores de número de sítios ácidos (em mmol/g) formados nos produtos hidrolisados em meio ácido e alcalino estão representados graficamente na **Figura 4.11**. Observa-se que há, para um mesmo tempo de refluxo, um número de sítios ácidos muito maior no caso das hidrólises ácidas, se comparado com as alcalinas.

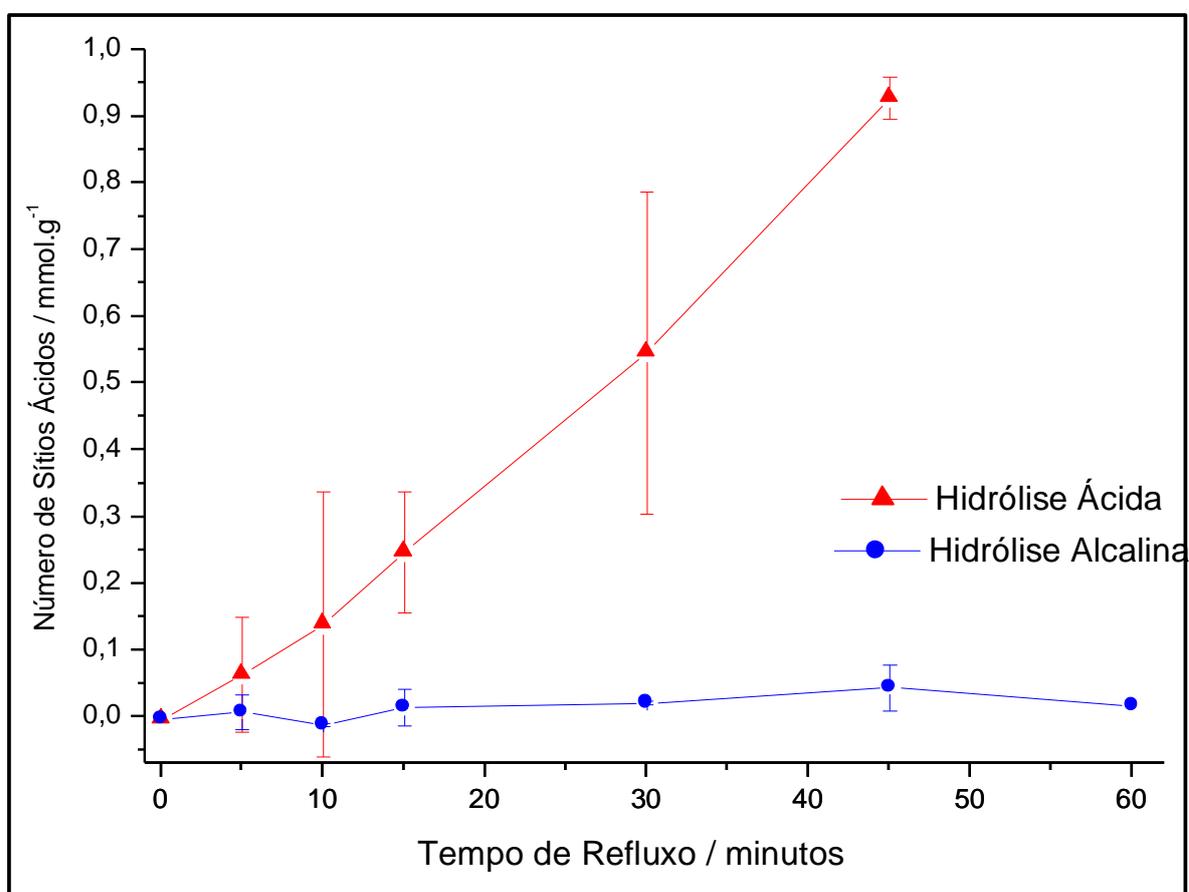


FIGURA 4.11. COMPARAÇÃO ENTRE OS NÚMEROS DE SÍTIOS ÁCIDOS DETERMINADOS PARA OS PRODUTOS DE HIDRÓLISES ÁCIDAS E ALCALINAS

De forma similar ao ocorrido no caso dos valores de perda de massa, observa-se pelas barras de erro uma grande variação de valores de número de sítios ácidos para um mesmo tempo de refluxo e mesmo catalisador. As razões para isso são as mesmas apresentadas para a perda de massa: heterogeneidade das amostras de PET e variações de temperatura durante as reações de hidrólise.

As **Figura 4.12 A e B** mostram as relações entre o número de sítios ácidos e a perda de massa para as hidrólises ácidas e básicas, respectivamente. Nota-se claramente que para uma mesma perda de massa há a formação de um número muito maior de sítios ácidos no caso das hidrólises conduzidas com catalisador ácido do que nas hidrólises realizadas com catalisador básico.

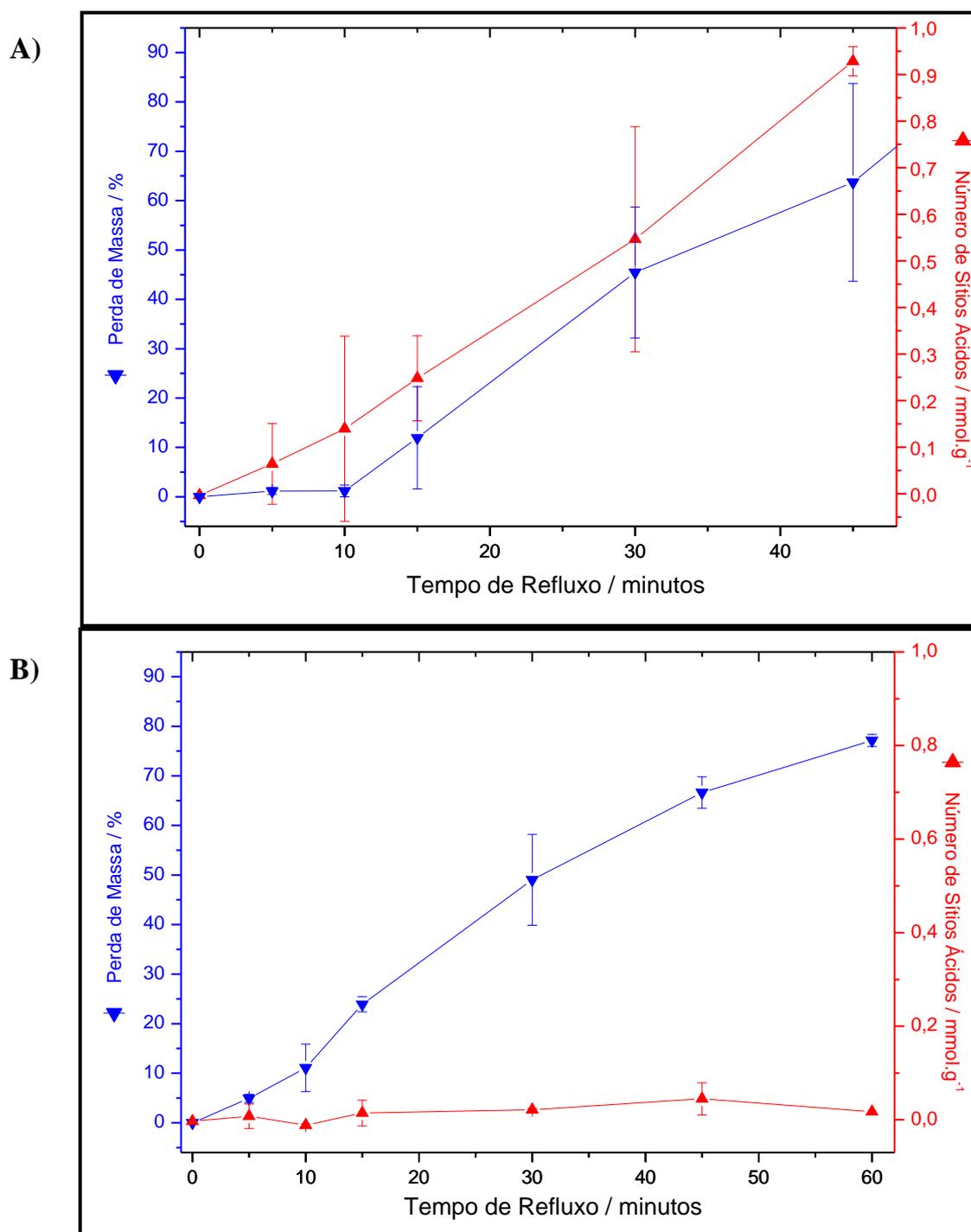


FIGURA 4.12. RELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE SÍTIOS ÁCIDOS E A PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA PARA AS HIDRÓLISES ÁCIDAS (A) E BÁSICAS (B)

Estudo da acessibilidade dos sítios ácidos

Para determinar a localização dos sítios ácidos no PET hidrolisado foram feitos testes onde as amostras foram deixadas em contato com a solução de NaOH por diferentes tempos, antes da titulação. Sítios ácidos superficiais reagem rapidamente com a solução alcalina, enquanto sítios ácidos internos ao PET reagem mais lentamente, sendo esta velocidade de reação limitada pela velocidade de difusão da hidroxila dentro da matriz polimérica (**Figura 4.13**).

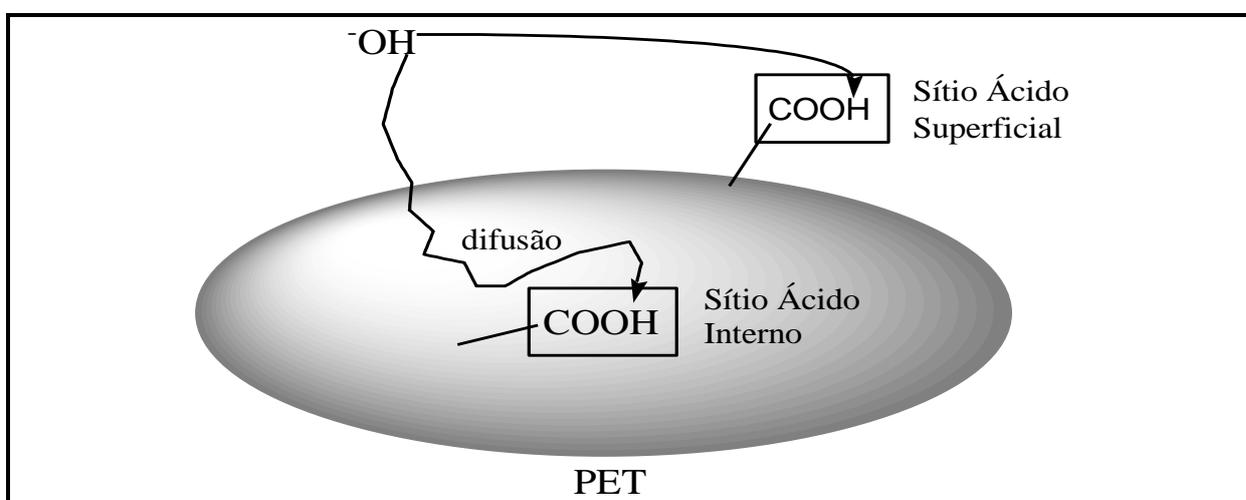


FIGURA 4.13. DIFERENÇA ENTRE OS SÍTIOS ÁCIDOS PRESENTES NO PET HIDROLISADO

A **Figura 4.14** (p. 51) mostra a variação do número de sítios ácidos detectados de acordo com o tempo de agitação da amostra na solução de hidróxido de sódio $0,03\text{mol.L}^{-1}$. Observa-se que no caso da amostra hidrolisada em meio ácido por 30 minutos há inicialmente um número de sítios ácidos de aproximadamente $0,13\text{mmol.g}^{-1}$, mas após 24 horas (1440 minutos) o número de sítios ácidos detectáveis foi próximo a $0,30\text{mmol.g}^{-1}$. Já para o produto de 30 minutos de hidrólise alcalina apresentou um número de sítios ácidos aproximadamente constante e próximo de zero, independente do tempo de contato com a solução de hidróxido de sódio.

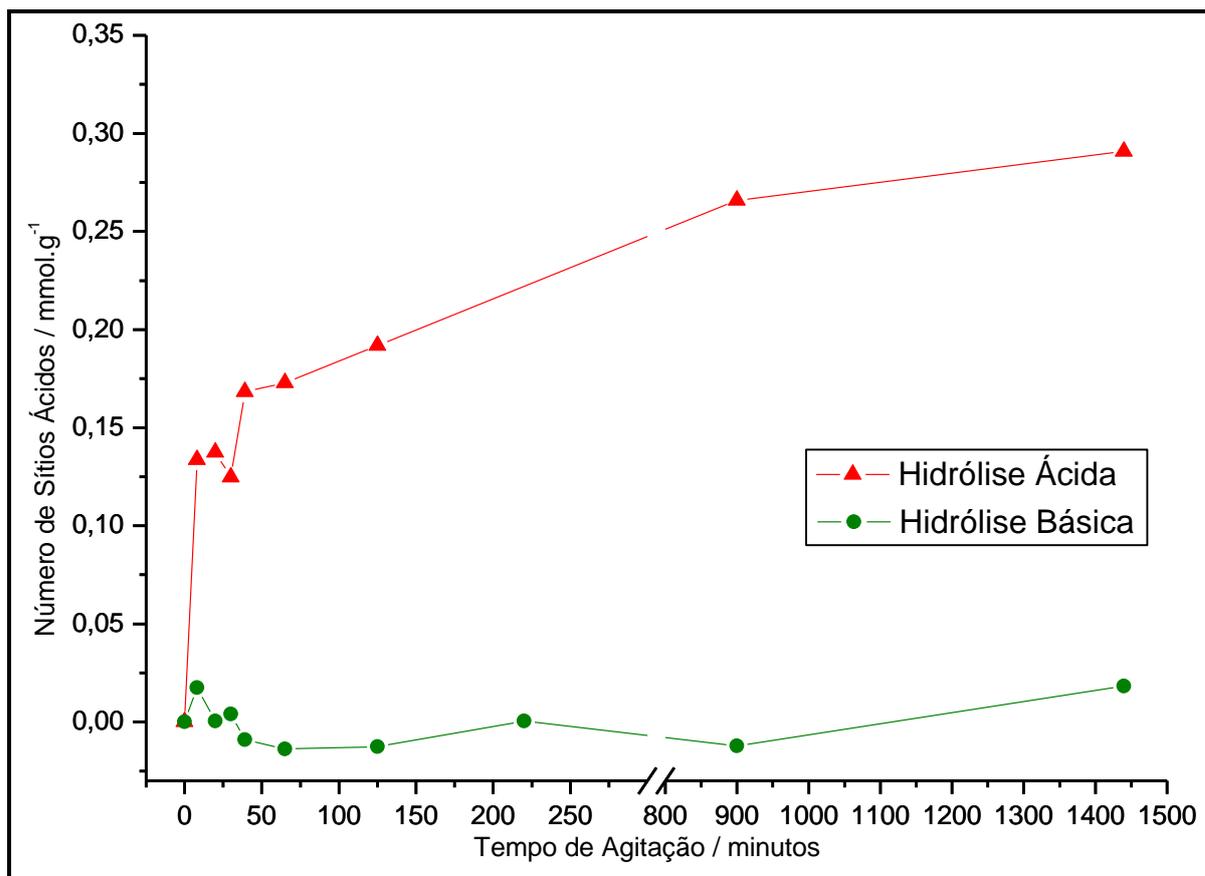


FIGURA 4.14. NÚMERO DE SÍTIOS ÁCIDOS EM RELAÇÃO AO TEMPO DE AGITAÇÃO COM NaOH PARA OS PRODUTOS HIDROLISADOS POR 30 MINUTOS EM MEIO ÁCIDO E BÁSICO

Este resultado mostra que há, para o PET hidrolisado em meio alcalino, apenas um tipo de sítio ácido, facilmente acessível pela base adicionada, ou seja, superficiais, enquanto para o PET hidrolisado com ácido apresenta dois tipos de sítios ácidos distintos: o primeiro, facilmente acessível (superficial), pode ser observado após um tempo curto de agitação e representa aproximadamente metade do número total de sítios ácidos presentes. O segundo tipo de sítio ácido é de mais difícil acesso e pode estar localizado internamente a partícula do polímero ou em poros criados pela hidrólise. O acesso a estes sítios ácidos depende da velocidade de difusão da água e dos íons hidroxila e hidrônio através da matriz polimérica.

Estes resultados sugerem uma diferença significativa de mecanismo entre as hidrólises ácidas e alcalinas.

Para as reações com catalisador básico, a hidrólise parece ocorrer apenas na superfície e atacando principalmente os grupos terminais, liberando etilenoglicol, ácido tereftálico ou fragmentos pequenos da cadeia polimérica. Neste caso, há uma perda de massa, mas não há um aumento substancial no números de sítios ácidos, uma vez que para a formação de um destes sítios há a saída de outro (**Figura 4.15A**).

A hidrólise ácida, além de formar um número muito maior de sítios ácidos, forma cerca de metade deles dentro da estrutura polimérica, tornando-os de acesso difícil e limitado pela velocidade de difusão das moléculas e ions no interior do polímero. Neste caso, a fissura das cadeias durante a hidrólise ocorreria não em sua extremidade, mas em seu meio, formando cadeias menores. Assim, pode haver a formação de dois ou mais sítios ácidos por cadeia polimérica, com uma perda menor de massa na forma de etilenoglicol e ácido tereftálico (**Figura 4.15B**). Se esta reação ocorrer no interior do polímero, mesmo fragmentos de cadeia pequenos podem permanecer presos na estrutura polimérica, impedidos de saírem e contribuindo para o maior número de sítos ácidos.

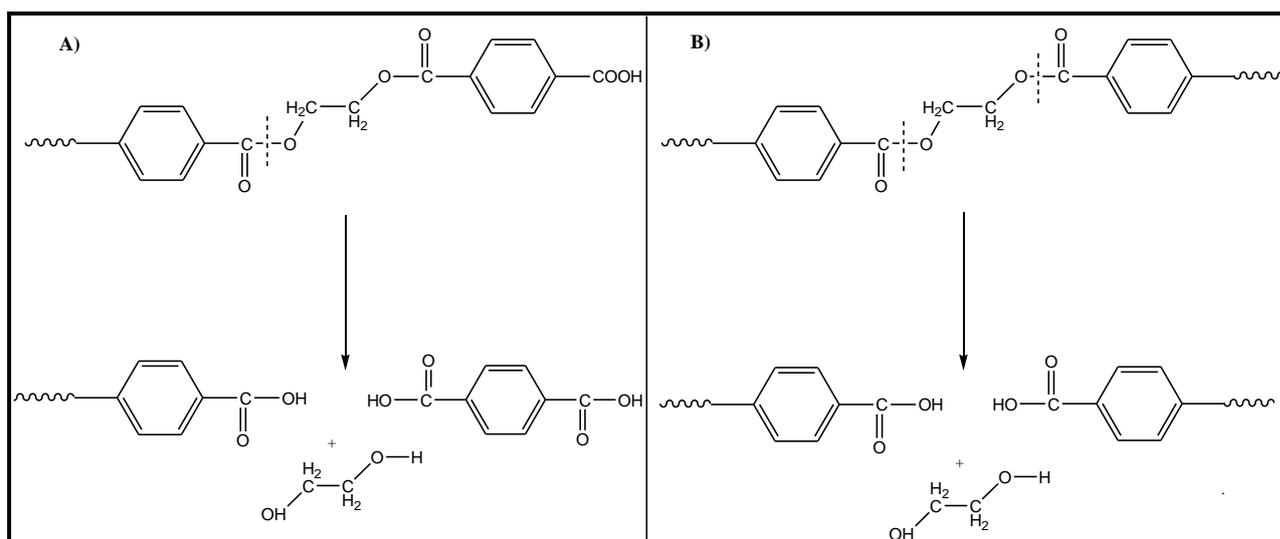


FIGURA 4.15. FORMAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS: A) SUPERFICIALMENTE E POR EXTREMIDADE DE CADEIA; B) INTERNAMENTE E NO MEIO DA CADEIA

4.2.5. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

Devido à grande variação do número de sítios ácidos e de perda de massa para amostras de PET submetidas a condições equivalentes de hidrólise, tornou-se necessário utilizar um critério para escolher quais amostras deveriam ser estudadas nas etapas seguintes. Optou-se por utilizar o número de sítios ácidos como parâmetro para a escolha das amostras, considerando-se a importância deste parâmetro para propor os mecanismos de hidrólise e para uma possível aplicação destes materiais como resina de troca iônica.

Amostras de um mesmo tempo de refluxo, mesmo catalisador e mesma temperatura de reação, e que apresentaram números de sítios ácidos próximos, foram misturadas, e estas misturas foram utilizadas nas etapas seguintes deste estudo.

Estas misturas foram denominadas de MAX para misturas de produtos de hidrólise ácida, e MBX para misturas de hidrólise básica, onde X é o tempo de refluxo. Por exemplo: MA30 é a mistura de produtos hidrolisados em meio ácido com tempo de refluxo de 30 minutos; MB05 é a mistura de produtos hidrolisados em meio básico com refluxo de 5 minutos.

De forma similar, o PET submetido as condições de hidrólise, mas sem qualquer catalisador (hidrólise neutra), foram denominados MNX (mistura neutra com tempo de refluxo de X minutos). O termo PET de agora em diante será utilizado apenas para as amostras de PET original, não hidrolisadas.

4.2.6. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As amostras de PET original e hidrolisado foram submetidas a análise através de espectroscopia na região do infravermelho. Inicialmente foi tentado o uso da técnica de transmitância, mas as intensidades das bandas do PET ultrapassam a sensibilidade do aparelho, e a dificuldade de pulverizar e de fazer pastilhas com KBr com as amostras impossibilitou este tipo de técnica.

Alternativamente, utilizou-se da técnica de refletância total atenuada (ATR). Nesta técnica, o feixe de radiação infravermelha interage apenas superficialmente com a amostra, e o feixe refletido é detectado. Esta técnica promove uma atenuação na intensidade das bandas e é mais sensível a grupos superficiais da amostra. A atenuação do infravermelho no ATR não ocorre igualmente para todos os comprimentos de onda, sendo maior no caso de números de onda maiores.

Os procedimentos utilizados e outros detalhes sobre as análises de infravermelho realizadas são descritos no item 3.6 (p.25). Os espectros foram obtidos utilizando-se massas equivalentes de amostra, de forma que as intensidades das bandas fornecem uma indicação semi-quantitativa da presença de grupos específicos na amostra.

A **Figura 4.16** mostra os espectros obtidos para as amostras PET, MA30 e MB30. Observa-se que há uma alteração nas intensidades das bandas referentes às amostras MA30 e MB30, se comparadas ao PET original.

Observa-se também um pequeno deslocamento para maiores números de onda de algumas bandas da amostra MA30. A banda localizada no PET original em 1089cm^{-1} , por exemplo, é deslocada para $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ no caso da MA30. Outras bandas que apresentam deslocamento similar são: $1014\text{cm}^{-1} \rightarrow 1017\text{cm}^{-1}$; $1237\text{cm}^{-1} \rightarrow 1245\text{cm}^{-1}$ e $1710\text{cm}^{-1} \rightarrow 1713\text{cm}^{-1}$. Tais bandas estão associadas aos grupos carbonílicos, podendo indicar a formação de um segundo tipo de grupo carbonílico, como a formação de grupos ácido carboxílicos a partir de grupos éster, confirmando, assim, a hidrólise e a formação de sítios ácidos. Este deslocamento na posição de

bandas não ocorre no caso da amostra hidrolisada em meio básico, sugerindo que neste caso não há a formação, em grande número, de tais sítios ácidos.

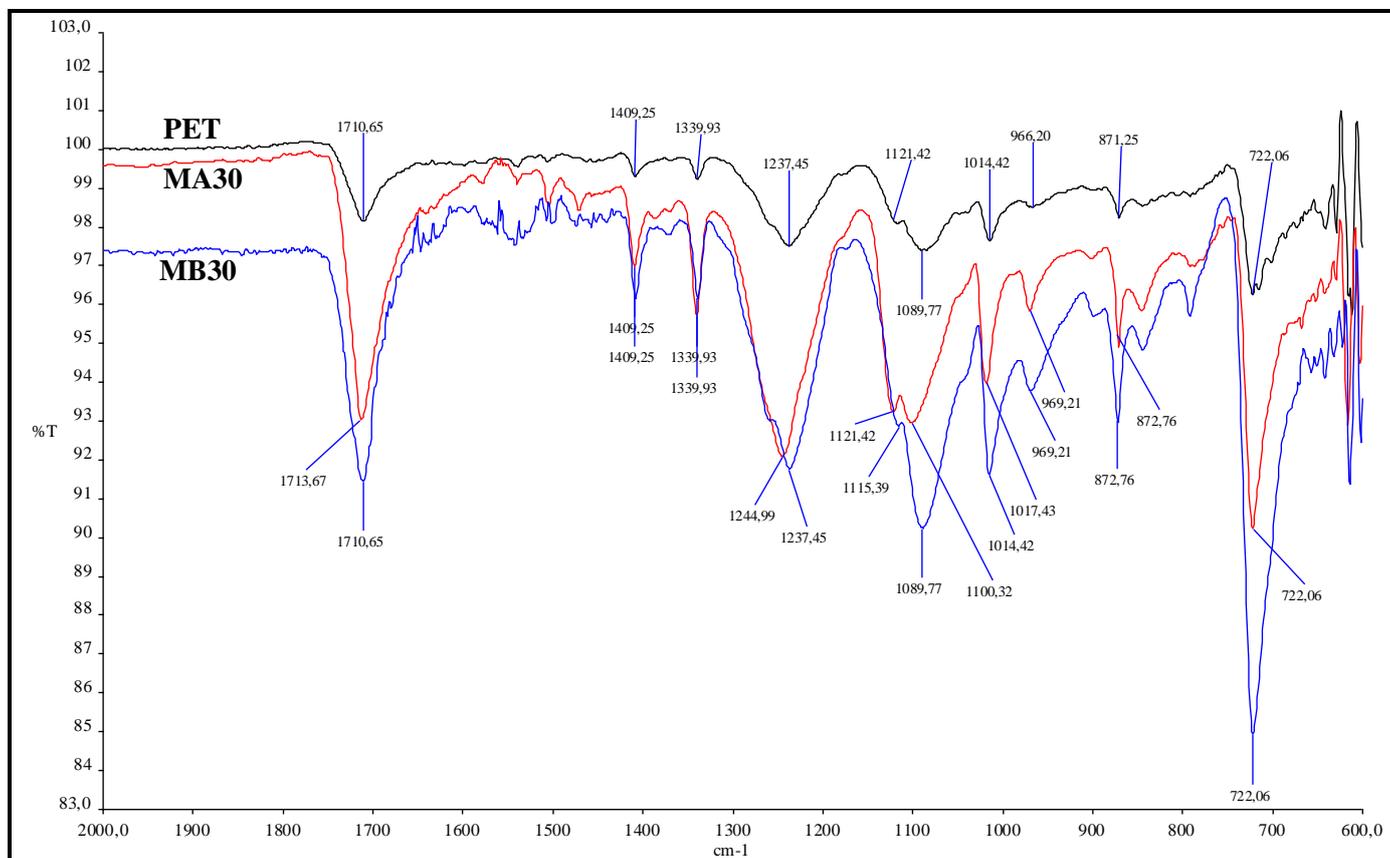


FIGURA 4.16. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (ATR) PARA AS AMOSTRAS PET, MA30 E MB30

Como uma tentativa de observar e classificar os sítios ácidos formados pela hidrólise e quantificados pelas titulações, realizou-se um teste de adsorção de piridina, seguida de análise por espectroscopia na região do infravermelho. Este tipo de análise é realizado rotineiramente e permite identificar que tipos de adsorção (física ou química) e que tipos de sítios ácidos (de Brønsted ou de Lewis) estão presentes em determinada amostra, de acordo com as posições de algumas bandas da piridina, conforme mostrado na **Tabela 3.2** (p.31) e repetido na **Tabela 4.1** a seguir.

TABELA 4.1. BANDAS CARACTERÍSTICAS DA PIRIDINA ADSORVIDA^{58,60}

Sítio de Adsorção	Posição aproximada das bandas características (cm ⁻¹)
Adsorção Física	1580, 1439.
Ácido de Brønsted	1638, 1611, 1545, 1480.
Ácido de Lewis	1620, 1490, 1450.

Neste teste as amostras foram colocadas em contato com vapor de piridina durante 24 horas e mantidas em refrigeração até o momento da análise. Os procedimentos desta análise são descritos no item 3.8.2 (p.30).

A Figura 4.17 mostra os espectros no infravermelho das amostras PET, MB30 e MA30 após a adsorção de piridina. Observa-se que houve uma intensificação nas bandas de todas as amostras, mais fortemente no caso da amostra submetida a hidrólise ácida. Observa-se também o surgimento de diversas bandas associadas a piridina, mais facilmente visíveis no caso da MA30.

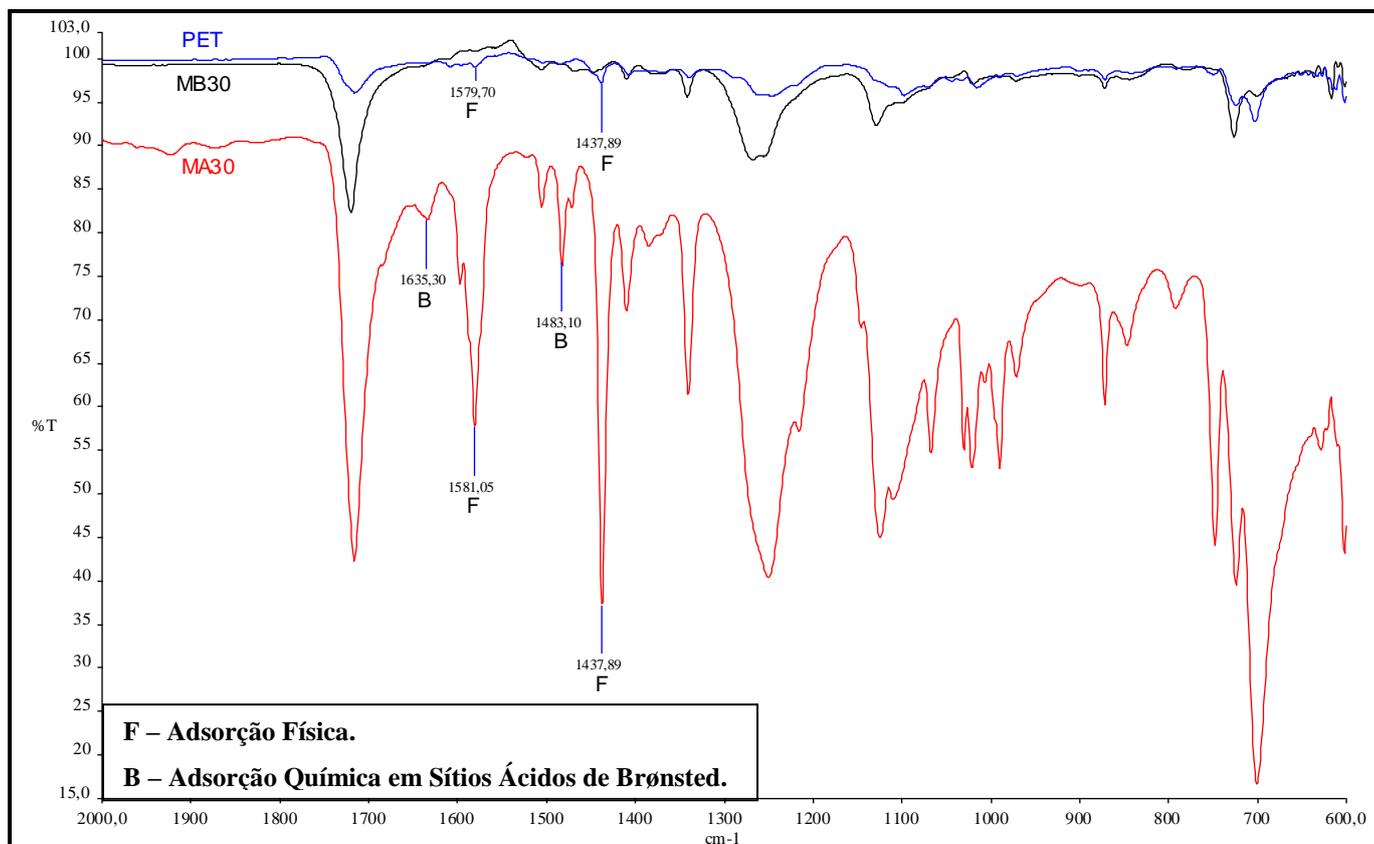


FIGURA 4.17. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (ATR) PARA AS AMOSTRAS PET, MA30 E MB30 APÓS A ADSORÇÃO DE PIRIDINA

Na **Figura 4.17** estão marcadas as bandas relacionadas a adsorção física (F) e de adsorção química em sítios ácidos de Brønsted (B). É possível observar que para a amostra MA30 ocorre tanto adsorção física quanto adsorção química em sítios ácidos de Brønsted. Já para a amostra MB30 foi observada apenas adsorção física. No caso da amostra PET, nenhuma banda característica de adsorção de piridina foi identificada. Tanto na amostra MB30 quanto no PET original, a visualização das bandas foi dificultada devido a baixa intensidade das mesmas, não sendo possível afirmar com certeza que não ocorre adsorção de piridina nestas amostras, mas se tal adsorção ocorrer ela se dá em menor quantidade do que na amostra MA30.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugere que a hidrólise ácida leva a formação de grupos ácidos do tipo de Brønsted, possivelmente grupos carboxílicos. Além disso, as similaridades dos espectros sugerem que a matriz polimérica não foi alterada consideravelmente pelo processo de hidrólise.

4.2.7. ANÁLISE TÉRMICA:

Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas foram inicialmente obtidas para verificar se as hidrólises provocariam alguma mudança no comportamento térmico do PET, especialmente em sua estabilidade térmica. As condições e procedimentos das análises estão descritos no item 3.5.1 (p.22).

De fato, observou-se que não há uma mudança muito intensa na estabilidade térmica dos produtos de hidrólise em relação ao PET original. A **Figura 4.18** e a **Figura 4.19** mostram as curvas TG/DTG obtidas para o PET original, MN30 e para os PET's hidrolisados em meio ácido (**Figura 4.18**) e básico (**Figura 4.19**). Nota-se que a decomposição de todas as amostras ocorre em uma única etapa, com velocidade máxima de decomposição a temperaturas entre 430°C e 440°C.

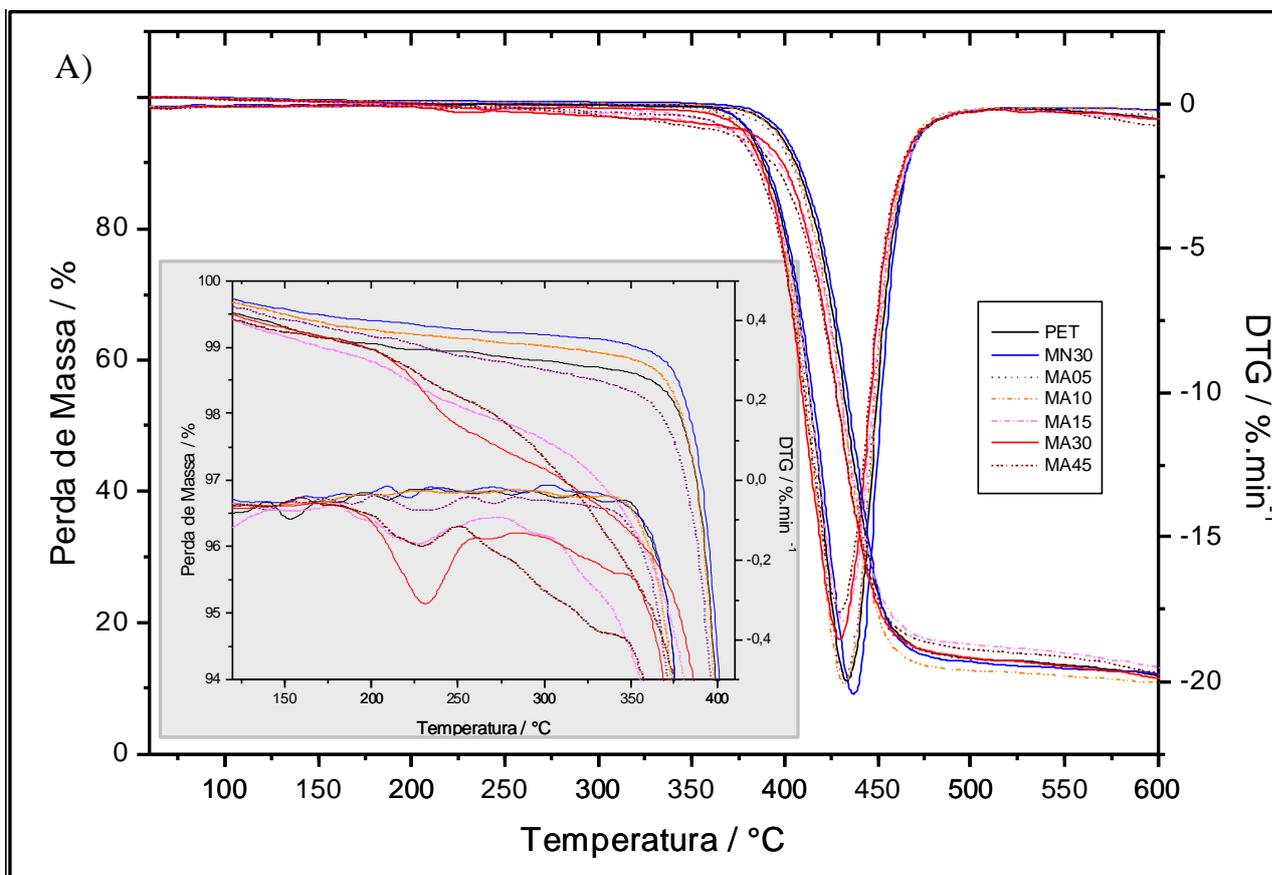


FIGURA 4.18. CURVAS TG/DTG PARA AS AMOSTRAS DE PET HIDROLISADO EM MEIO ÁCIDO

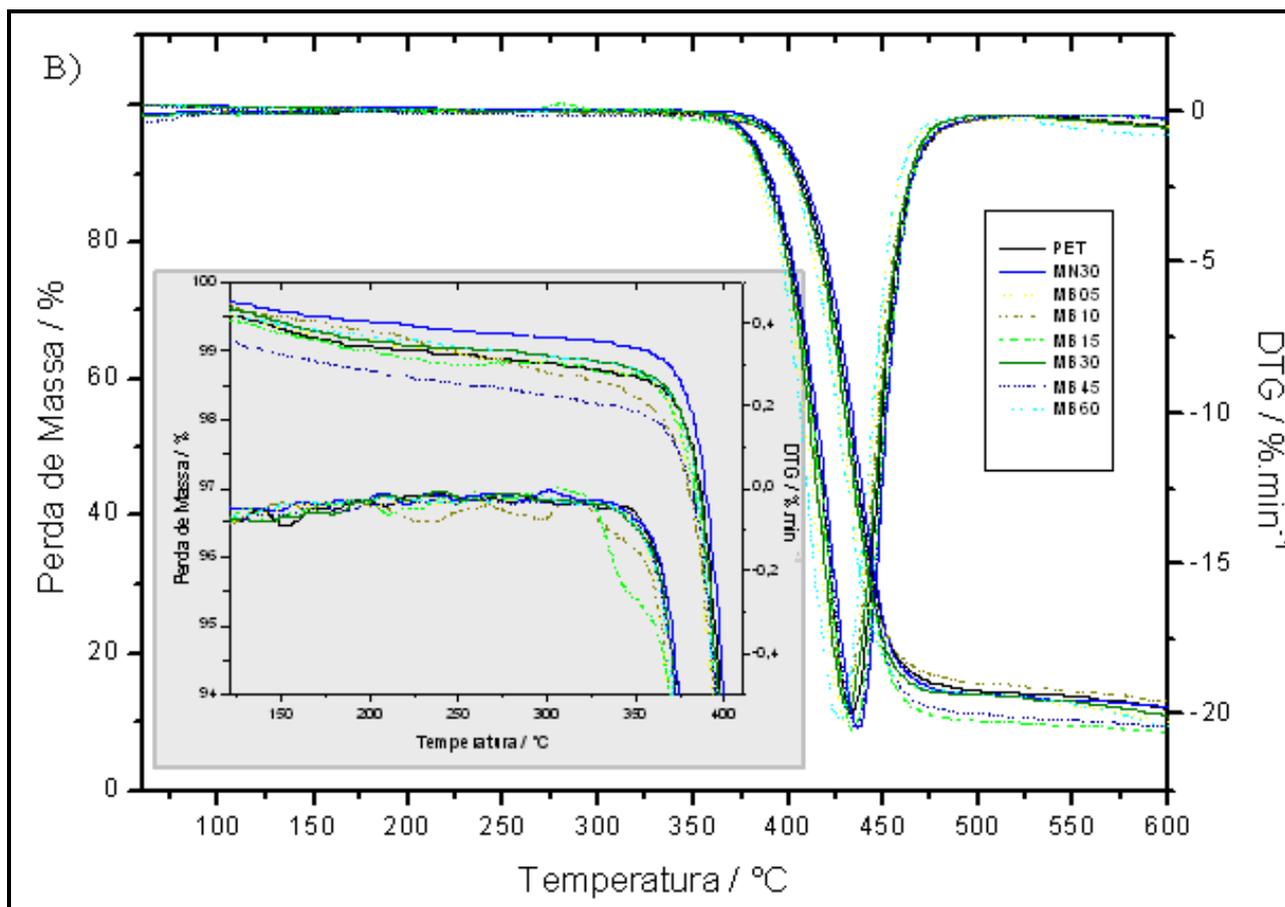


FIGURA 4.19. CURVAS TG/DTG PARA AS AMOSTRAS DE PET HIDROLISADO EM MEIO BÁSICO

Observa-se, entretanto, que ocorre uma mudança na estabilidade térmica destes produtos, em especial no caso dos produtos de hidrólise ácida (**Figura 4.18**). Nestes casos houve uma redução da temperatura inicial de decomposição, até um mínimo de aproximadamente 140°C no caso da amostra MA45. Esta redução da temperatura inicial de decomposição não ocorre no caso dos produtos de hidrólise básica (**Figura 4.19**).

Esta redução na temperatura inicial de decomposição ocorre devido à perda dos grupos carboxílicos terminais ($-\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$), formados pela hidrólise. Outros produtos de decomposição seriam etilenoglicol, ácido tereftálico e outros derivados. Desta forma, as curvas TG/DTG confirmam os resultados obtidos através da titulação, mostrando que no caso das hidrólises ácidas há a formação de um número maior de sítios ácidos, e permitem fazer uma estimativa deste número de sítios ácidos. Este cálculo foi realizado considerando o intervalo de temperatura entre 100°C e 300°C, e

supondo como principal produto de decomposição, nesta etapa, como sendo o CO₂ (MM = 44 g.mol⁻¹). Os resultados destes cálculos para algumas amostras, e o valor corrigido subtraindo-se o valor encontrado para o PET original, são mostrados na **Tabela 4.2.**

TABELA 4.2. CONDIÇÕES DAS HIDRÓLISES ESTUDADAS

Amostra	% Perda de massa	Sítios ácidos determinados pela TG (mmol.g ⁻¹)	Sítios ácidos corrigidos determinados pela TG (mmol.g ⁻¹)	Sítios ácidos determinados por titulação (mmol.g ⁻¹)
PET	0,60	0,14	0,00	0,003
MN30	0,65	0,15	0,01	0,016
MB30	0,71	0,16	0,02	0,021
MA30	2,70	0,61	0,47	0,547

Observa-se que os valores obtidos através da termogravimetria fornecem uma boa aproximação para o valor real dos sítios ácidos, especialmente após a correção para a perda de massa do PET original, e esta poderia ser uma boa ferramenta para a determinação do número de sítios ácidos.

Os resultados obtidos por termogravimetria mostram que o processo de hidrólise parcial do PET não altera grandemente sua estabilidade térmica, mas tais alterações são observáveis, e aparecem como uma perda de massa a temperaturas inferiores a 400°C. Esta perda estaria relacionada aos sítios ácidos formados na matriz polimérica e, de fato, observa-se que ela ocorre mais extensamente nos materiais submetidos à hidrólise ácida, sendo possível, inclusive, estimar o número de sítios ácidos presentes em uma amostra de PET hidrolisado a partir da porcentagem de perda de massa do material entre as temperaturas de 100°C e 300°C.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para estudar outras alterações nas propriedades térmicas provocadas no PET devido ao processo de hidrólise, utilizou-se da técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC). As condições e procedimentos de análises utilizados são descritos no item 3.5.2 (p.22).

As análises por DSC foram realizadas para confirmar se a hidrólise do PET realmente implica em um aumento em seu grau de cristalinidade. Um aumento de cristalinidade poderia implicar em uma mudança em sua temperatura de transição vítrea (T_g).

A **Figura 4.20** mostra as curvas de DSC obtidas para as amostras PET, MA30, MB30 e MN30. Expansões destas curvas ao redor da T_g são mostradas na **Figura 4.21** e na **Figura 4.22**

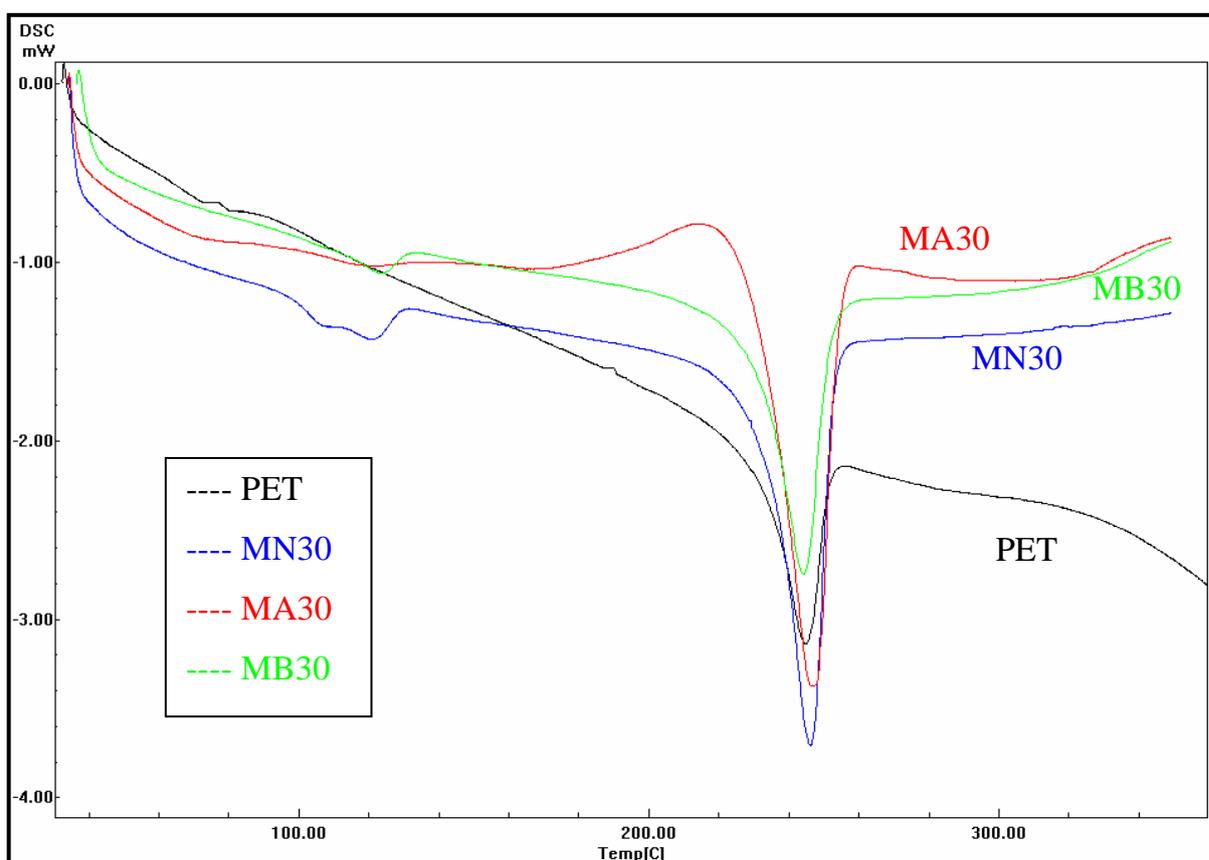


FIGURA 4.20. CURVAS DSC PARA ALGUMAS AMOSTRAS DE PET ORIGINAL E HIDROLISADO

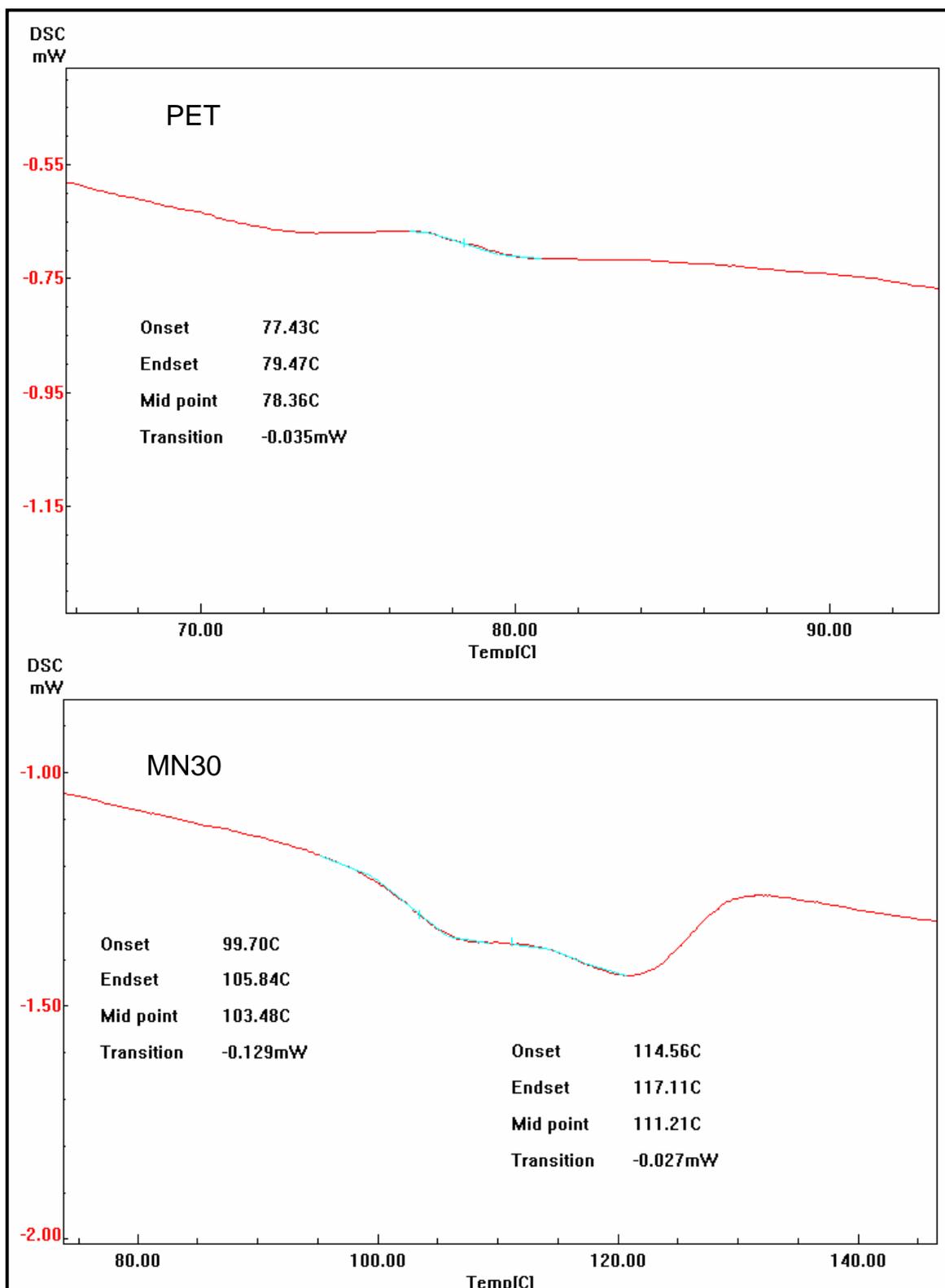


FIGURA 4.21. EXPANSÃO DAS CURVAS DSC MOSTRANDO AS TRANSIÇÕES VÍTREAS CALCULADAS PARA AS AMOSTRAS PET E MN30

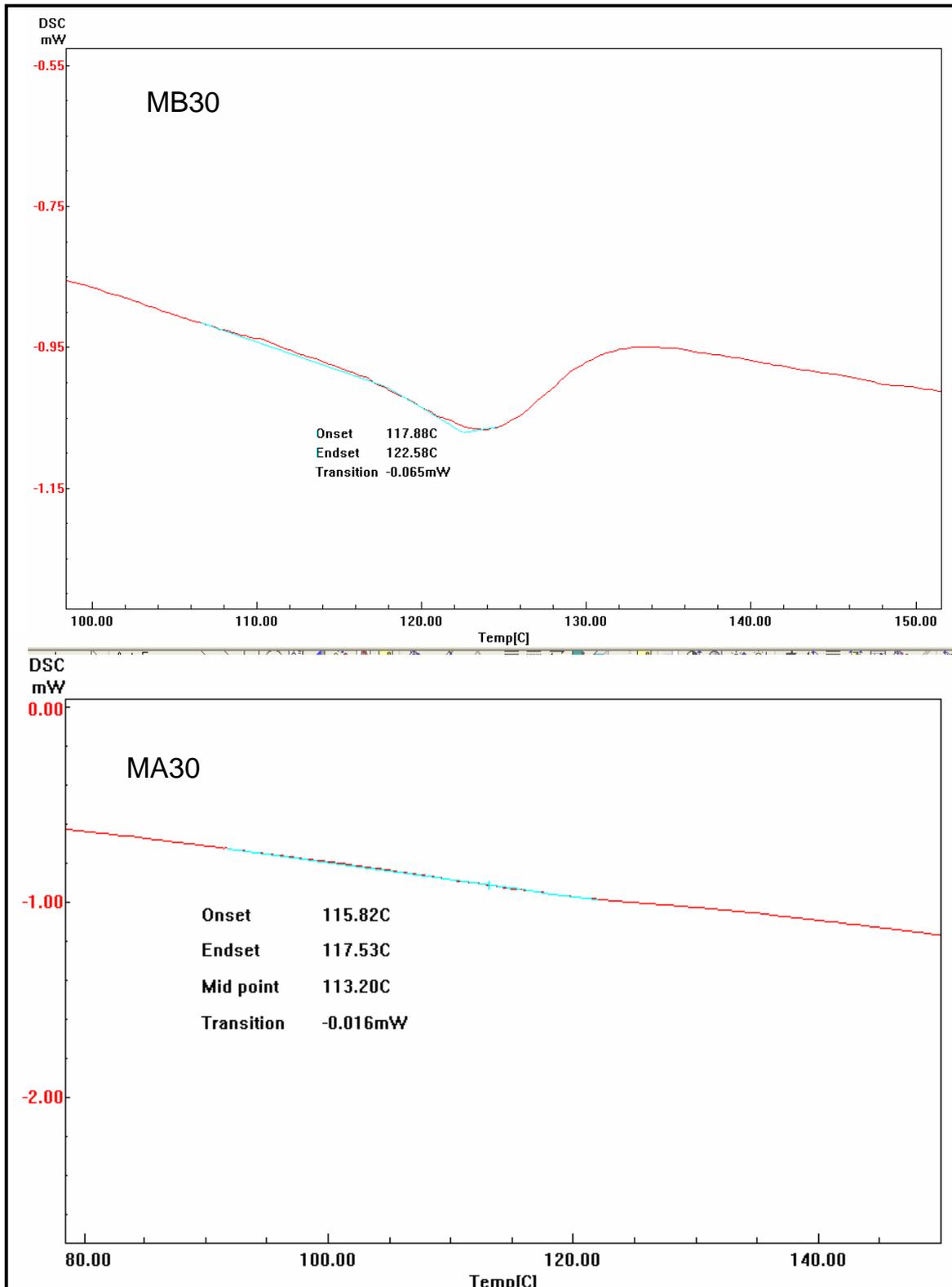


FIGURA 4.22. EXPANSÃO DAS CURVAS DSC MOSTRANDO AS TRANSIÇÕES VÍTREAS CALCULADAS PARA AS AMOSTRAS MB30 E MA30

De fato, pode-se observar na **Figura 4.21** e na **Figura 4.22** que a T_g determinada para o PET original foi de aproximadamente 78°C , e que este valor aumenta para valores entre 110°C e 120°C no caso das amostras tratadas por 30 minutos, com ou sem a presença de catalisador.

Observa-se que este aumento da T_g ocorre independentemente da condição de hidrólise, entretanto para as amostras MN30 e MB30 ocorre também um segundo fenômeno: A transição vítrea é normalmente vista no DSC como uma mudança da linha base devido a uma mudança na capacidade calorífica da amostra, que ocorre quando o material passa do estado vítreo para o chamado estado “borrachoso”. Entretanto, para as amostras MN30 e MB30, esta transição aparece como um pico (MB30) ou dois picos sobrepostos (MN30). Isto indica que, para estas amostras, está ocorrendo algum outro tipo de transição, além da T_g .

Acredita-se que esta peculiaridade se deva, de fato, a uma segunda transição, ocorrendo simultaneamente com a transição vítrea. Tal transição poderia ser, por exemplo, uma cristalização ou uma mudança organizacional das cadeias poliméricas.

Observa-se também que apenas a transição vítrea é alterada extensivamente pelo processo de hidrólise. A temperatura de fusão sofreu apenas pequenas variações, permanecendo próximo a 245°C (o valor tabelado é de $245\text{-}265^\circ\text{C}$). Outras transições não foram observadas.

Análise Termomecânica (TMA)

Para realizar um estudo mais aprofundado das alterações nas propriedades térmicas e mecânicas do PET provocadas pela hidrólise, as amostras de PET original e hidrolisados foram submetidas a análise termomecânica (TMA).

A TMA é uma técnica de análise térmica bastante útil na análise de materiais diversos, especialmente polímeros, e é capaz de fornecer informações importantes sobre como as propriedades mecânicas de um material variam com a temperatura. Dentre estas propriedades, a TMA permite a observação da T_g de um material, e de forma mais clara do que o DSC.

Neste estudo utilizou-se uma TMA com sonda de pressão, no qual a amostra é colocada entre um suporte e uma sonda de pressão, e então submetida a um programa controlado de temperatura e de carga (definida em termos de massa utilizada para exercer pressão sobre a amostra). Variações nas dimensões da amostra são detectadas pela sonda e convertidas em um gráfico. A inclinação da curva neste gráfico corresponde ao valor do coeficiente de expansão térmica (α) da amostra.

A análise das variações do valor de α fornecem informações importantes sobre a amostra. O valor de α é geralmente constante e positivo para a maioria dos materiais, mas mudanças na estrutura e na organização interna do material podem alterar o valor deste coeficiente em determinadas condições. Por exemplo, a transição vítrea geralmente provoca uma forte mudança no valor de α , tornando-o maior para temperaturas superiores a T_g , ou seja, aumentando a inclinação da curva expansão x temperatura.

As condições das análises e outros detalhes sobre o funcionamento da TMA são descritos no item **3.5.3** (p.23).

Antes das análises principais foram realizados testes preliminares para determinar qual a carga mais adequada às análises. Nestes testes utilizou-se o PET original e diversas cargas diferentes, entre 0 e 100 g, conforme mostra a **Figura 4.23**. A partir destes testes optou-se pelo uso de carga de zero grama nas análises principais. Esta carga fornece um bom resultado para a análise do PET, e não fragmenta as amostras de PET hidrolisado mais frágeis.

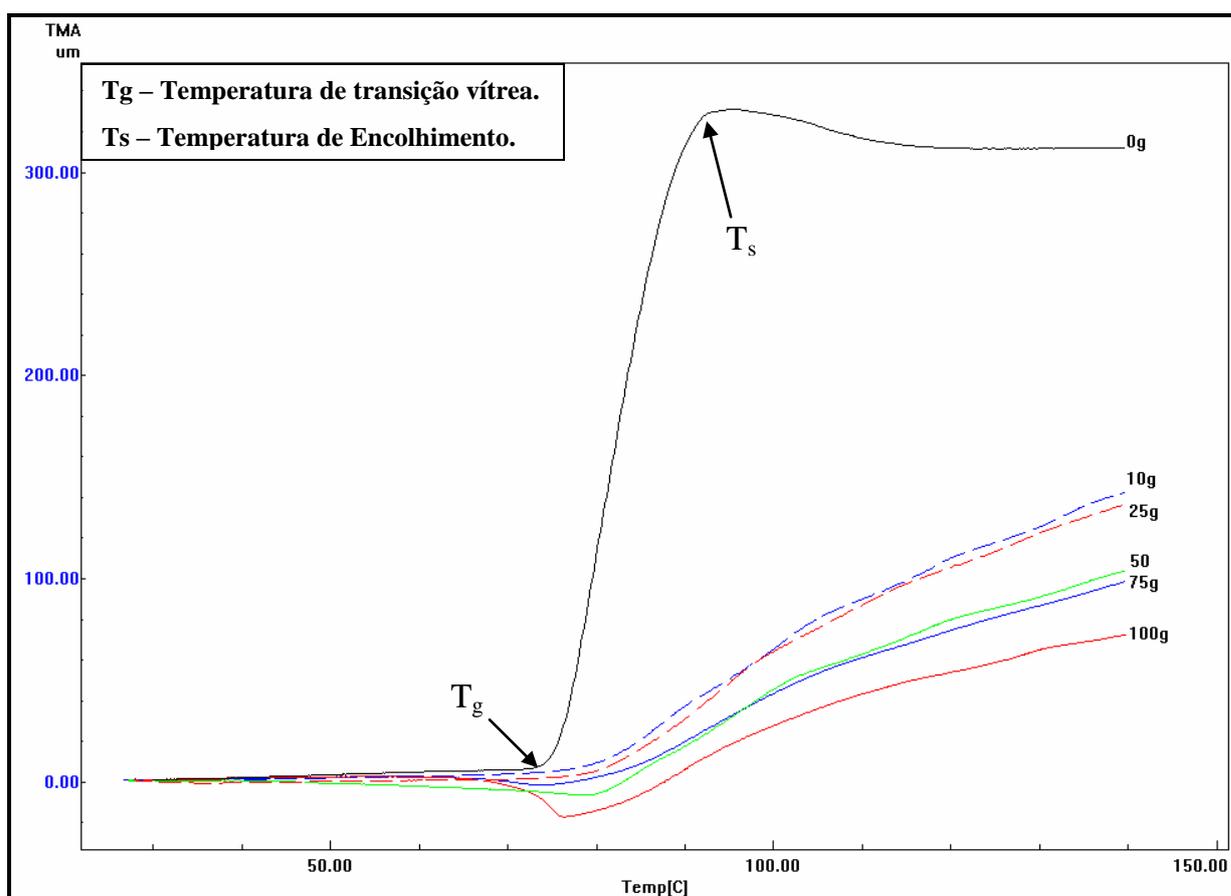


FIGURA 4.23. CURVAS TMA PARA OS TESTES PRELIMINARES DE CARGA PARA O PET.

A **Figura 4.24** mostra as curvas TMA obtidas para algumas amostras de PET, original e hidrolisado. Estas curvas são mostradas separadamente e com detalhes nas **Figuras 4.25 a 4.30** (p. 68 a 73). Observa-se uma diferença muito grande de comportamento entre o PET original e as demais amostras analisadas.

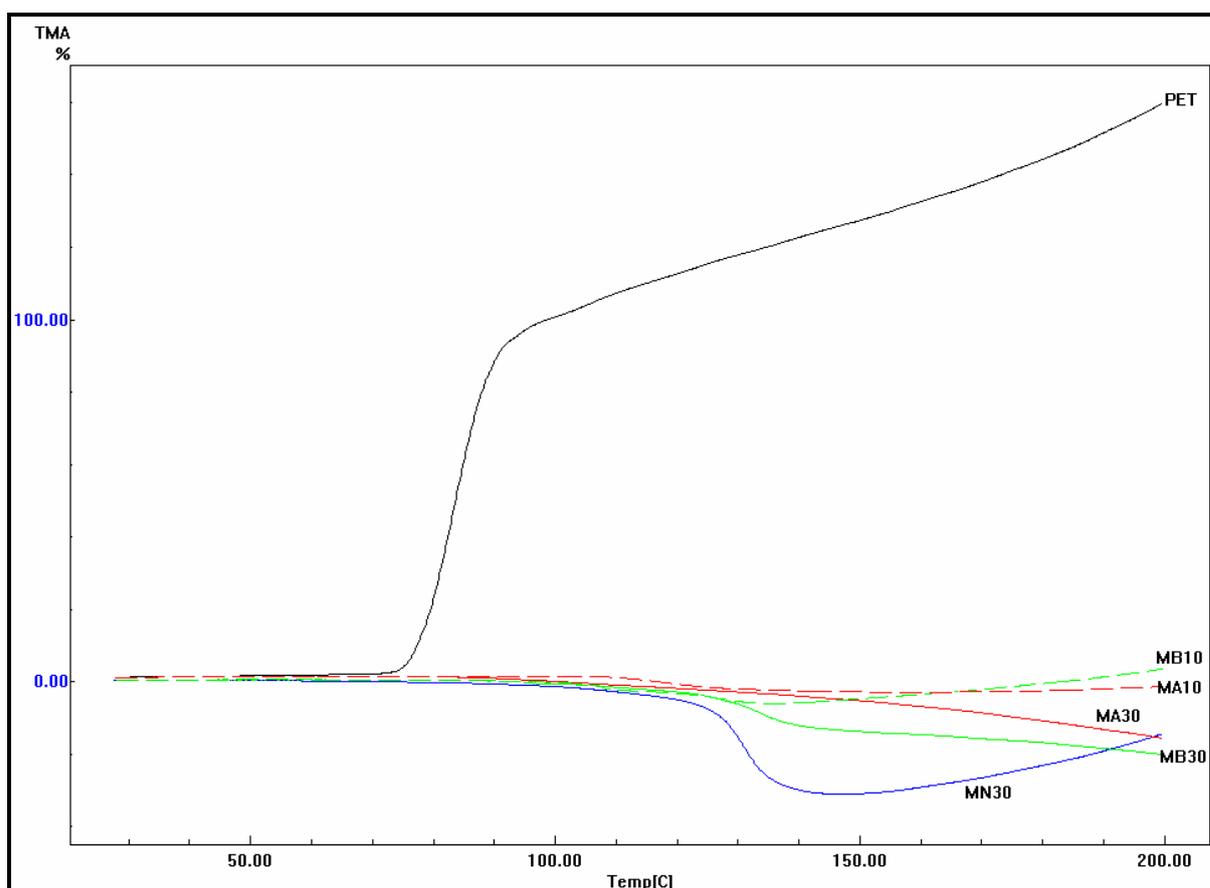


FIGURA 4.24. CURVAS TMA, COM CARGA 0G, PARA AS AMOSTRAS DE PET E PET HIDROLISADO.

O PET original (**Figura 4.25**, p. 68) apresenta dimensões constantes, ou seja, um valor de $\alpha_1 \approx 0$, até a temperatura de aproximadamente 77°C , quando seu coeficiente de expansão térmica aumenta consideravelmente (α_2), de forma que a amostra começa a se expandir de maneira muito mais rápida. Após a temperatura de aproximadamente 90°C ocorre uma segunda mudança, e a taxa de expansão decresce novamente (α_3), mas ainda permanece superior ao valor inicial.

A primeira transição foi atribuída à transição vítrea (T_g) do polímero, mas pode também está associada simultaneamente ao fenômeno de encolhimento e dobramento

das cadeias orientadas perpendicularmente a direção da expansão.⁴⁶ Apesar de não ter sido medido quantitativamente, visualmente é possível observar que, ao mesmo tempo em que as amostras expandiram no sentido da pressão (perpendicular ao filme), elas encolheram no sentido perpendicular a pressão (sentido do filme). Este resultado já foi observado para amostras de PET e outros polímeros orientados.⁴⁶

A segunda temperatura pode estar associada ao ordenamento das cadeias poliméricas, ligadas ou não a cristalização. Esta associação provocaria um efeito de redução nas dimensões do polímero, mas neste caso esta contribuição é relativamente pequena, reduzindo o valor de α , mas não ao ponto de torná-lo negativo, de forma que a expansão continua, mas de forma menos intensa. A temperatura na qual ocorre esta transição foi aqui denominada de T_s (temperatura de encolhimento), em analogia a temperatura de transição vítrea (T_g).

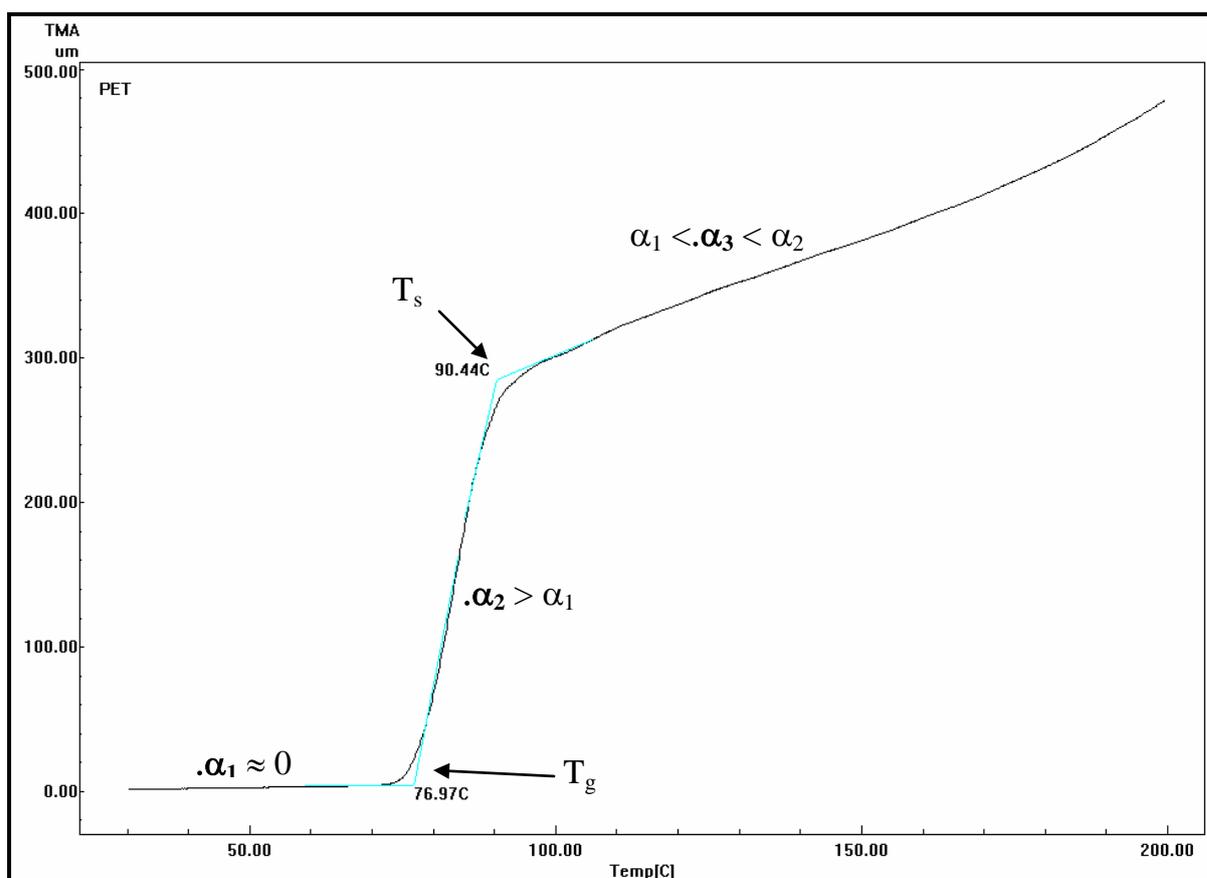


FIGURA 4.25. CURVA TMA COM CARGA DE 0G OBTIDA PARA O PET ORIGINAL

Já para a amostra MN30, que foi tratada apenas com água por 30 minutos, na ausência de catalisadores, o comportamento no TMA é diferente (**Figura 4.26**). Primeiramente ocorre um encolhimento da amostra ($\alpha_2 < 0$), entre as temperaturas de 90°C e 140°C. Este encolhimento inicia-se lentamente mas torna-se cada vez mais intenso, até a temperatura de aproximadamente 140°C, quando a amostra começa a se expandir rapidamente ($\alpha_3 > 0$).

Este comportamento explica-se considerando que as duas transições observadas para o PET (T_g e T_s) ocorrem de forma inversa. Ou seja, a temperatura de transição vítrea do PET foi deslocada para temperatura de $\approx 140^\circ\text{C}$, mas a temperatura de encolhimento, ordenamento e cristalização das cadeias foi alterada de forma menos dramática, permanecendo em $\approx 105^\circ\text{C}$. Esse deslocamento da T_g para temperaturas mais altas devido a um tratamento térmico já foi observado para o PET.⁴⁶

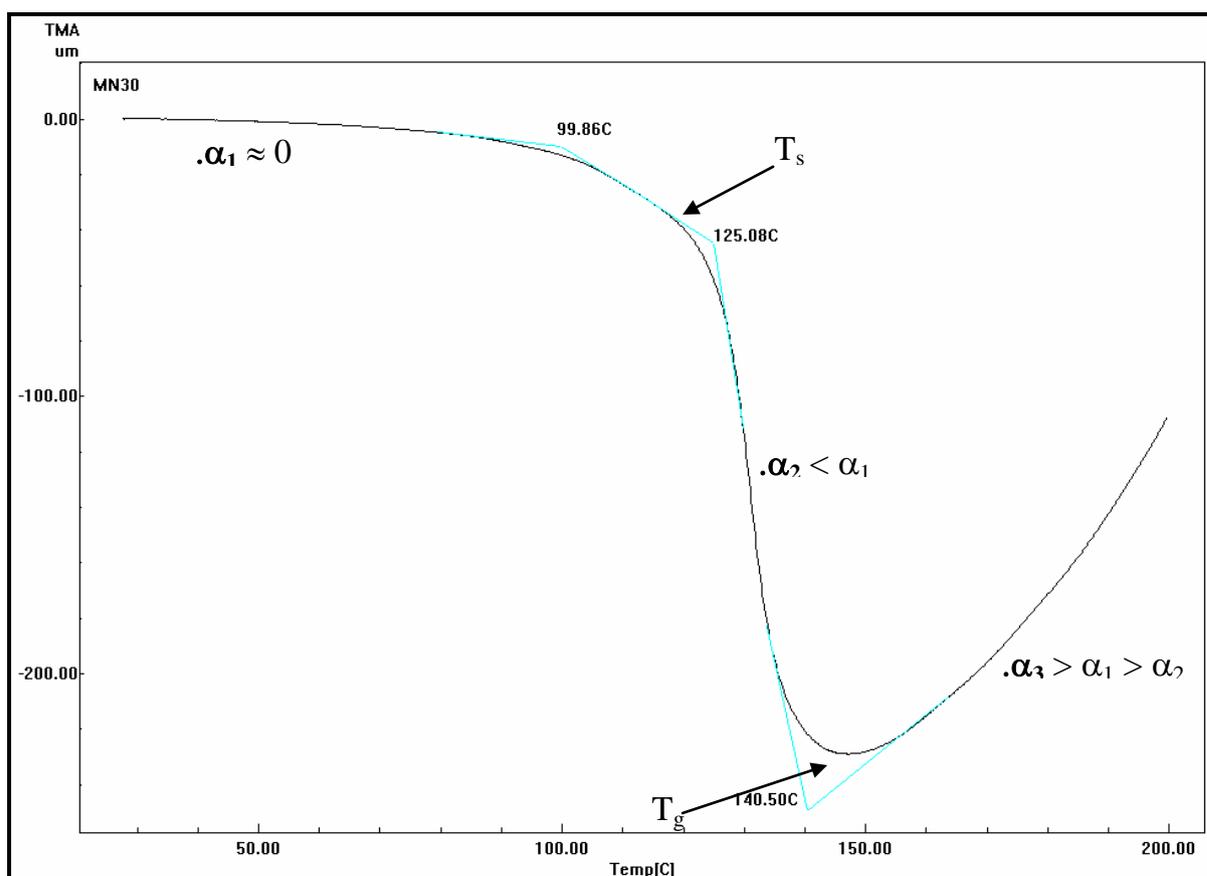


FIGURA 4.26. CURVA TMA COM CARGA DE 0G OBTIDA PARA A AMOSTRA MN30

A mesma explicação atribuída à amostra MN30 pode ser aplicada às amostras MB10 e MB30.

No caso da MB10 (**Figura 4.27**) a primeira transição, de encolhimento (T_s), ocorreu a $\approx 97^\circ\text{C}$, provocando uma contração da amostra ($\alpha_2 < 0$), e a transição vítrea (T_g) ocorre a $\approx 134^\circ\text{C}$, aumentando consideravelmente o valor de α , tornando-o novamente positivo ($\alpha_3 > 0$).

Para esta amostra observam-se transições nas temperaturas de $\approx 108^\circ\text{C}$ e $\approx 120^\circ\text{C}$, que não puderam ser explicadas, mas que possivelmente ocorreram devido a oscilações no aparelho durante a análise.

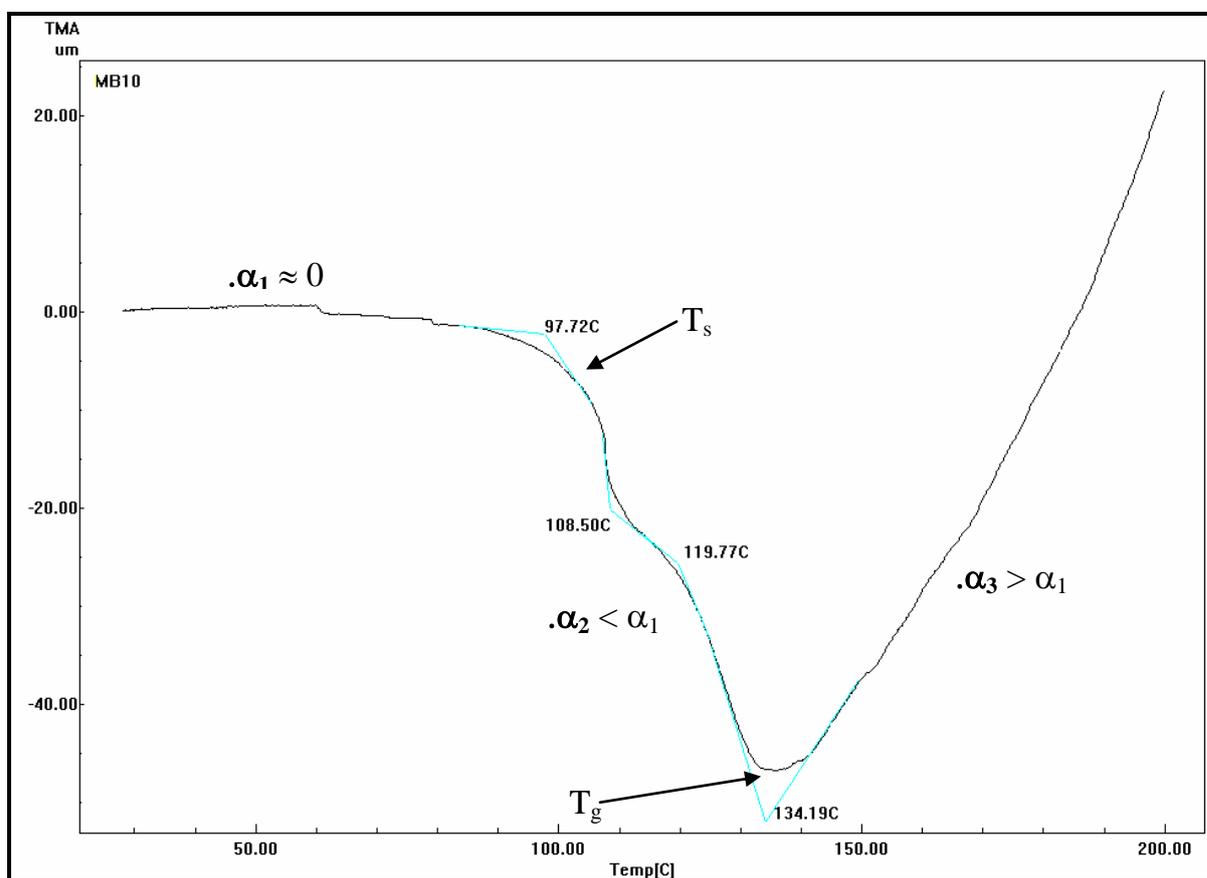


FIGURA 4.27. CURVA TMA COM CARGA DE 0G OBTIDA PARA A AMOSTRA MB10

Para a amostra MB30 (**Figura 4.28**) o ordenamento das cadeias e encolhimento (T_s) ocorreu a temperaturas entre 103°C e 120°C , iniciando a contração da amostra ($\alpha_2 < 0$). A segunda transição (T_g) foi observada a temperatura de $\approx 139^\circ\text{C}$. Entretanto, ao contrário dos casos anteriores, esta nova transição não alterou suficientemente o valor de α para que ele se tornasse positivo e ocorresse a expansão. O valor de α permaneceu negativo, embora tenha aumentado seu valor e reduzido, assim, a inclinação da curva ($0 > \alpha_3 > \alpha_2$).

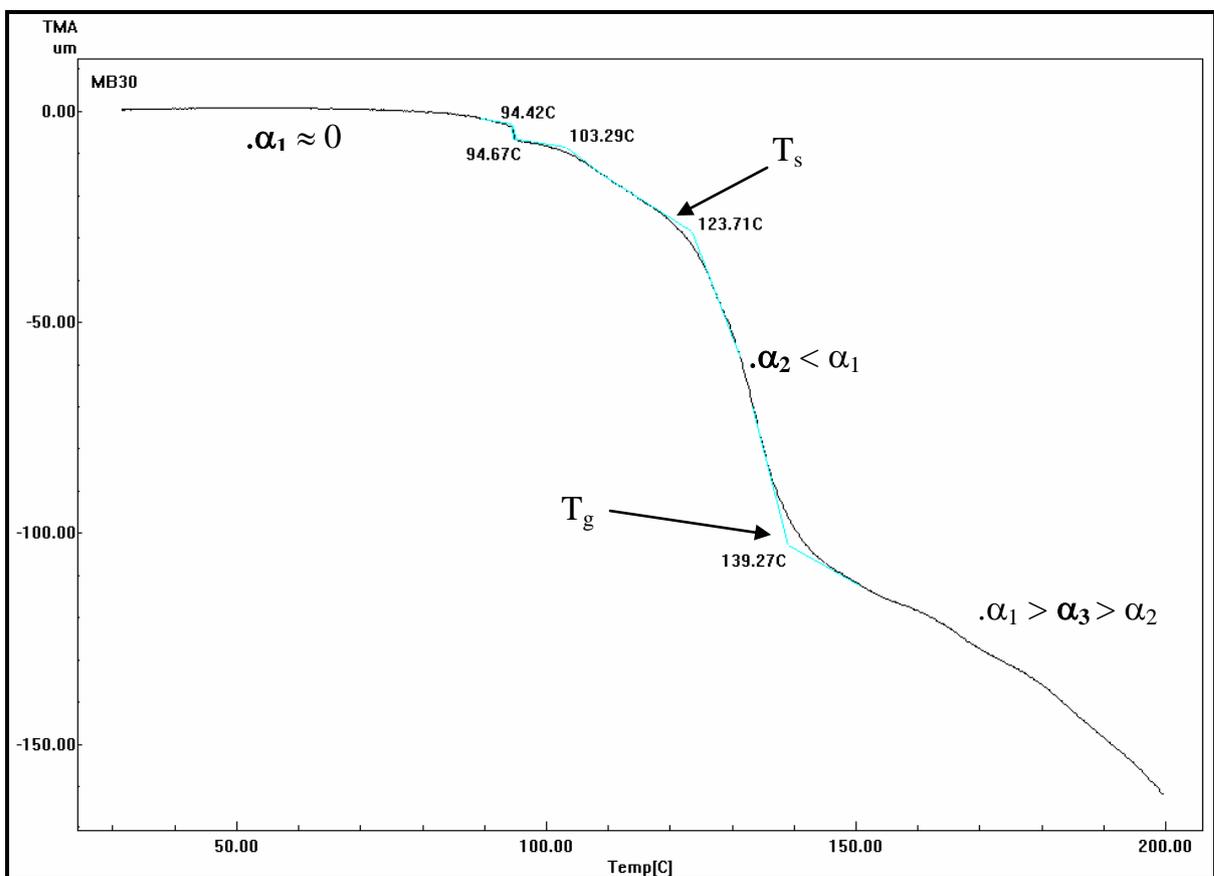


FIGURA 4.28. CURVA TMA COM CARGA DE 0G OBTIDA PARA A AMOSTRA MB30

Também houve, para esta amostra, uma transição a temperatura de $\approx 94\text{-}95^\circ\text{C}$, atribuída a uma oscilação do aparelho de TMA durante a análise.

As amostras de PET hidrolisado em meio ácido apresentaram diferenças de comportamento ainda maiores no TMA, em relação ao PET original.

A amostra MA10 (**Figura 4.29**) apresentou um comportamento similar a amostra MB10. Inicialmente ela apresenta uma suave expansão ($\alpha_1 > 0$), mostrando uma primeira transição, relacionada ao encolhimento (T_s), a 109°C, com conseqüente contração da amostra ($\alpha_2 < 0$), e apresentando uma segunda transição, relacionada a transição vítrea (T_g) a $\approx 143^\circ\text{C}$, com a amostra voltando a se expandir ($\alpha_3 > 0$).

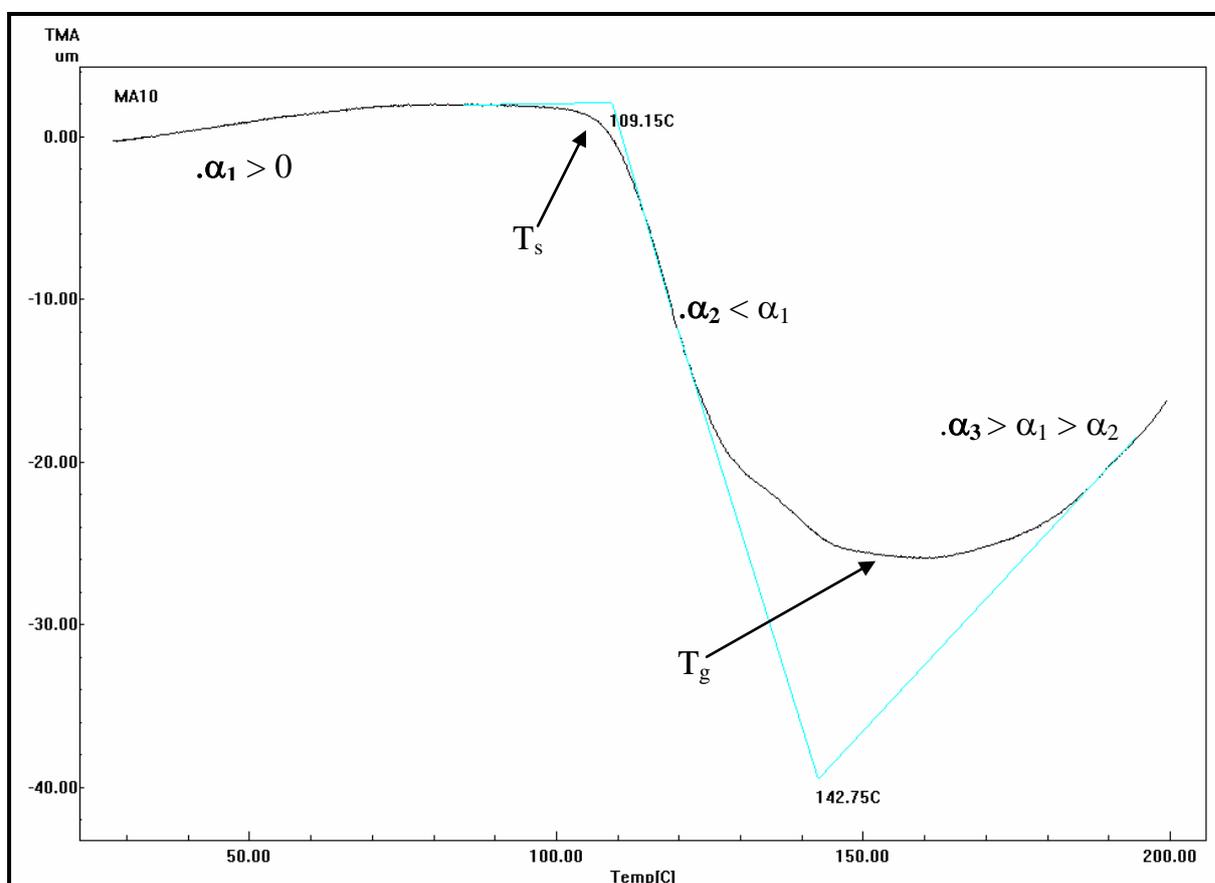


FIGURA 4.29. CURVA TMA COM CARGA DE 0G OBTIDA PARA A AMOSTRA MA10

Já no caso da amostra MA30 (**Figura 4.30**) foi possível observar apenas uma transição, que resultou em um valor negativo de α e na contração da amostra. Esta transição, portanto, seria devido ao ordenamento e/ou cristalização das cadeias poliméricas (T_s).

A transição associada a T_g não foi observada. Este fato pode estar associado a uma menor contribuição da fase amorfa à expansão, de forma que não tenha sido possível visualizar a transição vítrea (assim como ocorreu na DSC). Isto pode indicar uma menor proporção de fase amorfa na amostra, ou seja, uma maior cristalinidade do PET hidrolisado em meio ácido por 30 minutos.

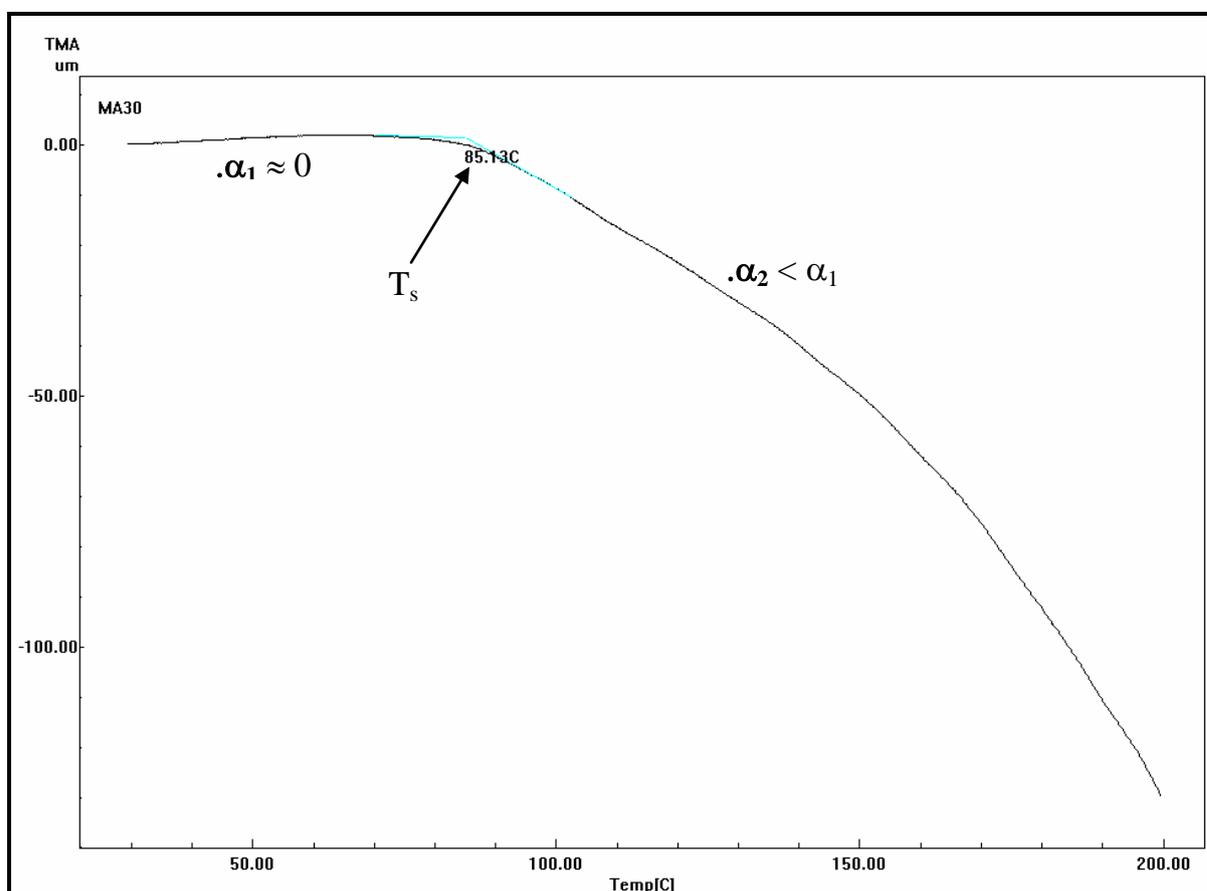


FIGURA 4.30. CURVA TMA COM CARGA DE 0G OBTIDA PARA A AMOSTRA MA30

Se, de fato, a menor contribuição da transição vítrea para o valor de α está associado a menor proporção de fase amorfa (maior cristalinidade) na amostra, este resultado mostra que o aumento da cristalinidade do PET durante a hidrólise ácida ocorre de forma mais rápida do que no caso da hidrólise básica.

Estas observações estão de acordo com a hipótese de cristalização durante a hidrólise, devido a formação de grupos ácidos internos a matriz polimérica (cristalização química).

No caso das amostras tratadas sem catalisador ou mesmo com catalisador alcalino, a cristalização ocorreria devido principalmente ao tratamento térmico ao qual as amostras são submetidas (refluxo a 130-150°C), ou seja, é uma cristalização térmica. Esta cristalização térmica ocorreria em menor extensão que a cristalização química, e por isso seu efeito sobre a expansão térmica da amostra é menos intenso.

De forma geral, a análise térmica (TG/DTG, DSC e TMA) mostra diferenças significativas nas propriedades térmicas e termomecânicas dos produtos de hidrólise ácida, básica e neutra. Mostram que há a formação de um maior número de sítios ácidos no caso das hidrólises ácidas, e que algumas alterações termomecânicas estão associadas apenas ao tratamento térmico (refluxo a 130-150°C) ao qual as amostras foram submetidas durante a hidrólise, mas que algumas diferenças dependem significativamente do catalisador utilizado.

Estas análises, de forma geral, apóiam a hipótese de que as diferenças observadas nos produtos de hidrólise ácida e básica são conseqüências de mecanismos de reação distintos. Os produtos de hidrólise ácida aparentam possuir uma maior cristalinidade devido a um efeito de cristalização química, promovida pela formação de grupos ácidos internos, enquanto os produtos de hidrólise alcalina ou neutra também aumentariam de cristalinidade, mas em uma taxa muito menor do que os anteriores, devido apenas a um efeito de cristalização térmica.

4.2.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras de PET original e hidrolisadas em meio ácido, básico ou neutro com diferentes tempos de reação foram analisadas por difração de raios X (DRX).

As amostras foram preparadas através da sua incorporação a uma matriz de parafina. Este processo foi necessário uma vez que muitas não podem ser pulverizadas. Algumas das amostras poderiam ser pulverizadas em moinho de bolas, por exemplo, mas isto poderia causar alterações em sua estrutura e cristalinidade devido às pressões e temperaturas as quais seriam submetidas. Cada preparação foi realizada utilizando-se massas similares de amostra e parafina, permitindo assim uma comparação quantitativa dos resultados. Detalhes sobre os procedimentos de análise são descritos no item 3.7 (p.26).

A **Figura 4.31** mostra os difratogramas de todas as amostras de PET. Nas **Figuras 4.32** e **4.33** são mostrados separadamente os difratogramas das amostras hidrolisadas em meio ácido e básico, respectivamente.

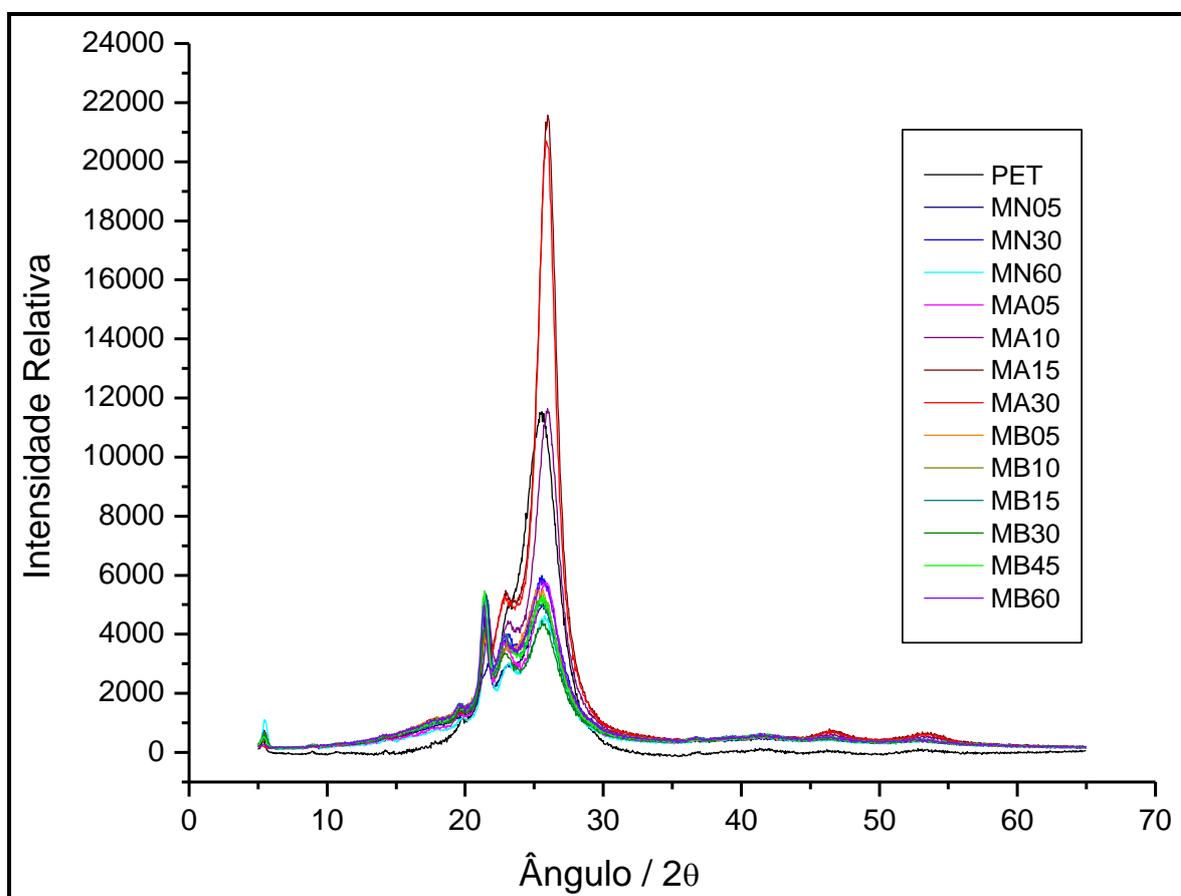


FIGURA 4.31. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DE PET

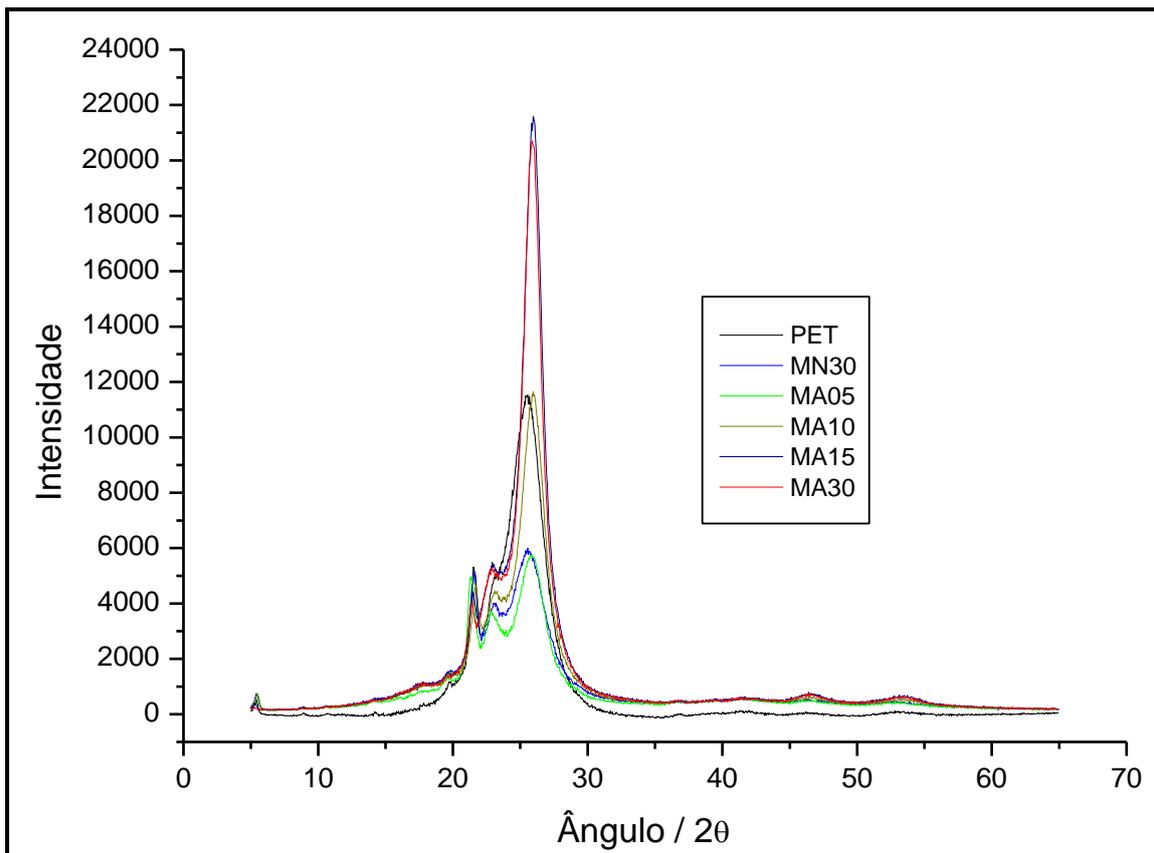


FIGURA 4.32. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS HIDROLISADO EM MEIO ÁCIDO

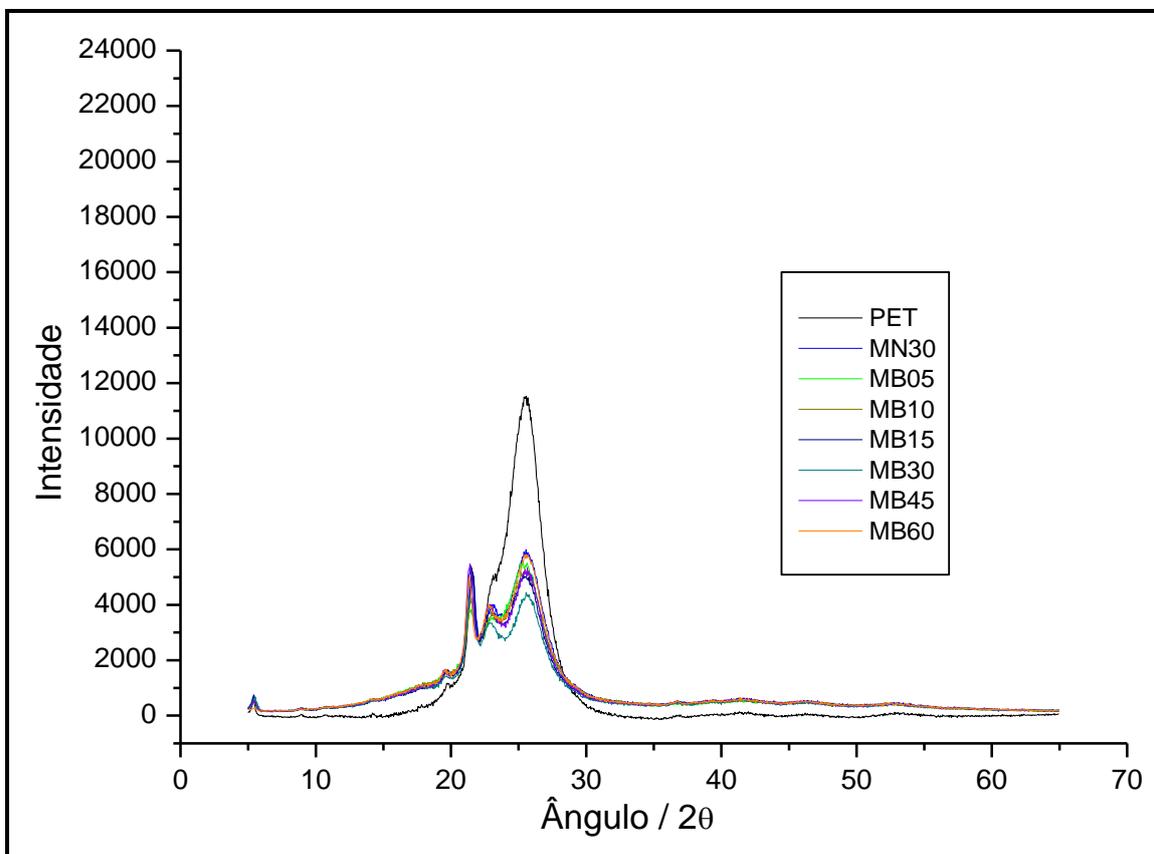


FIGURA 4.33. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS HIDROLISADAS EM MEIO BÁSICO

Observa-se, pelos difratogramas, que para todas as amostras ocorre um pico principal (de maior intensidade) em um ângulo 2θ de aproximadamente $25,5^\circ$. Outros dois picos aparecem em 2θ de aproximadamente $23,0^\circ$ e $21,5^\circ$ e, no caso das hidrólises ácidas, observa-se também o surgimento de dois picos largos e de baixa intensidade em $2\theta \approx 48^\circ$ e $\approx 53^\circ$, que podem indicar o início da formação de novas fases cristalinas no PET. Estes picos secundários são menos intensos e em alguns casos aparecem apenas como ombros.

Observa-se uma grande variação na intensidade do pico principal de acordo com as condições de hidrólise, o mesmo não sendo observado para os demais picos. Por isso, a discussão aqui apresentada se baseará apenas no pico principal, cuja variação na intensidade máxima em relação às condições de hidrólise é mostrada na **Figura 4.34**.

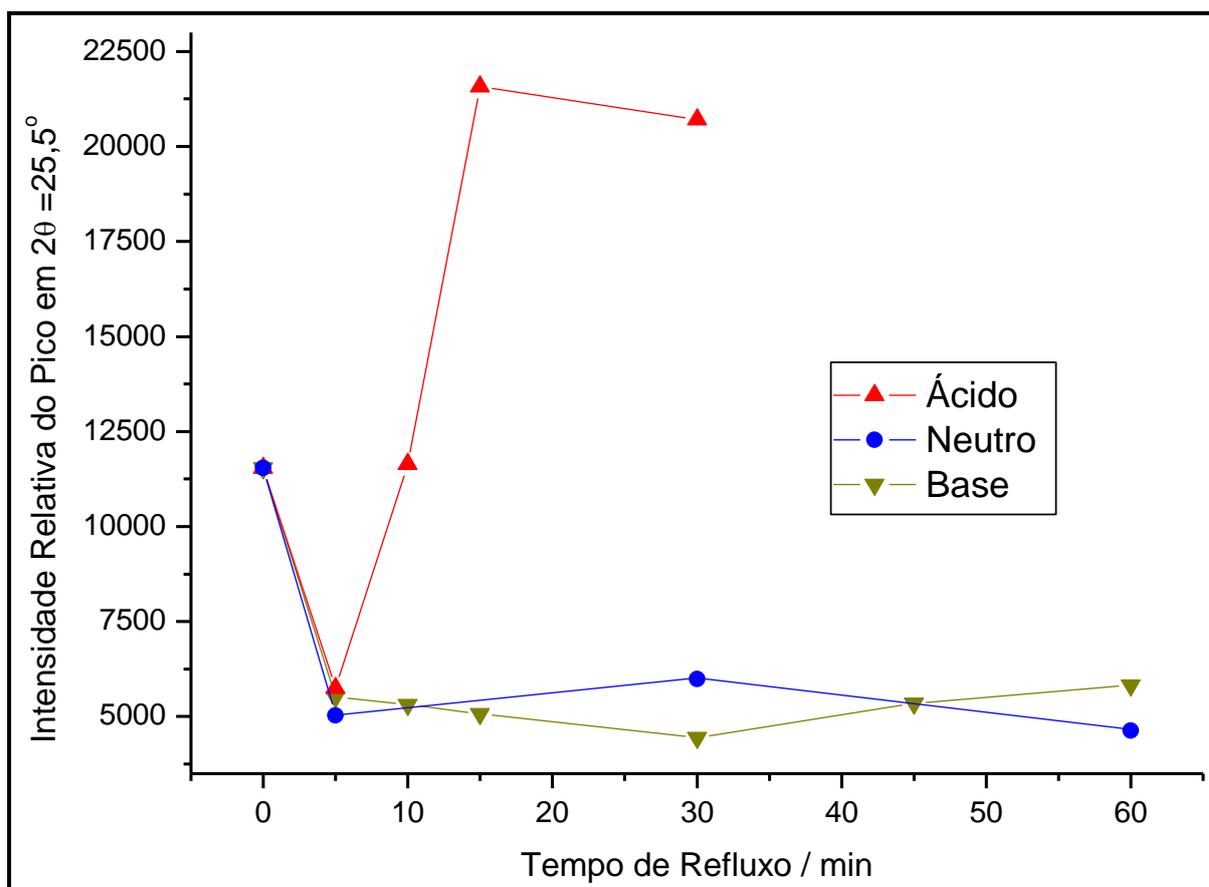


FIGURA 4.34. INTENSIDADE DO PICO PRINCIPAL EM RELAÇÃO AO TEMPO DE REFLUXO

Nota-se que a intensidade do pico principal das amostras hidrolisadas decresce, em relação ao PET original, após as hidrólises realizadas com tempo de refluxo de cinco minutos, tanto no caso da hidrólise ácida quanto das hidrólises neutras e alcalinas. Este fenômeno de redução da cristalinidade é, provavelmente, um efeito puramente térmico, uma vez que é similar em todas as amostras com este tempo de refluxo, independente do catalisador. Ele ocorreria porque na temperatura do refluxo, acima da T_g do PET, haveria uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, que se desorganizariam, desfazendo, assim, parte dos cristalitos da fase cristalina.

No entanto, para as hidrólises ácidas com tempos superiores observa-se um forte aumento na intensidade deste pico, enquanto para as demais hidrólises, básicas e neutras, não se observa este aumento. Este resultado sugere que a hidrólise ácida está levando a um aumento na cristalinidade do material, o mesmo não ocorrendo no caso das hidrólises alcalinas ou neutras. Este comportamento pode ser explicado também pela formação de um maior número de sítios ácidos durante a hidrólise ácida, o que favoreceria as interações entre as cadeias poliméricas e, desta forma, aumentando a cristalinidade do material.

Além da cristalinidade relativa, observada através das intensidades do pico principal, também foram calculados para as amostras analisadas o tamanho médio dos cristalitos presentes e a distância entre os planos cristalinos destes cristalitos.

As estimativas dos tamanhos dos cristalitos (L) foram realizadas utilizando a equação de Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em radianos) e θ é o ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda.

A **Figura 4.35** mostra os resultados encontrados para as estimativas de tamanho dos cristalitos em relação ao tempo de hidrólise e ao catalisador utilizado.

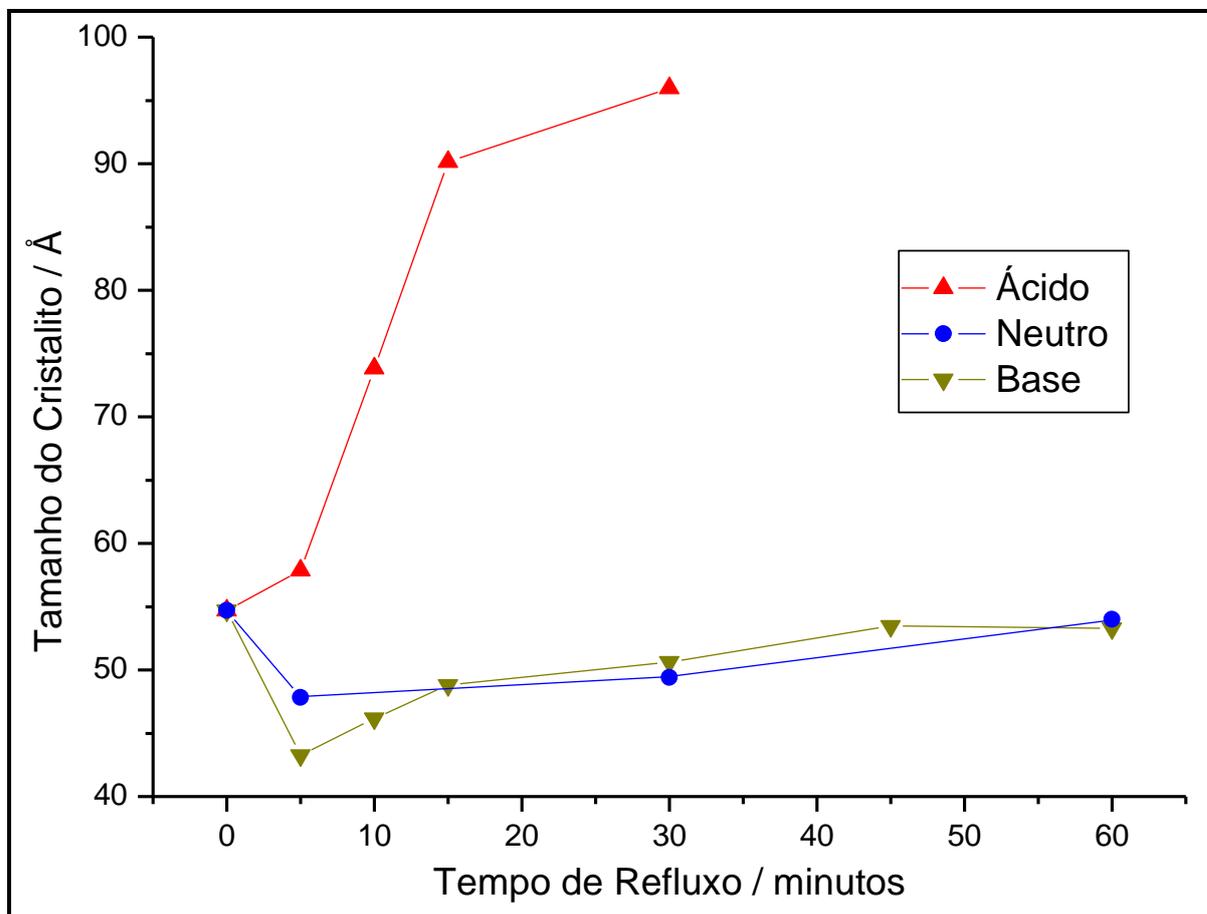


FIGURA 4.35. TAMANHO DOS CRISTALITOS, DETERMINADO PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER, PARA AS AMOSTRAS DE PET ORIGINAL E HIDROLISADO.

Estes resultados sugerem que o tamanho dos cristalitos presentes variam enormemente, dependendo das condições de hidrólise. Para as hidrólises ácidas, ocorreu um rápido aumento no tamanho destes cristalitos até a MA15. Para a MA30 houve ainda um crescimento dos cristalitos, mas em uma taxa menor do que antes.

Para as hidrólises alcalinas ocorreu o inverso. Houve inicialmente uma redução no tamanho dos cristalitos para o tempo de 5 minutos de refluxo. Este tamanho foi aumentando ligeiramente para tempos de refluxo maiores, mas ainda assim não alcançando os valores iniciais.

Nas hidrólises neutras o comportamento foi similar ao das hidrólises alcalinas.

As distâncias entre os planos destes cristalitos foram determinadas através da equação da Lei de Bragg: $n\lambda=2d\text{sen}\theta$ (Figura 3.3, p.26), considerando $n=1$ e $\lambda=1,54\text{\AA}$. Os resultados destes cálculos são apresentados na Figura 4.36.

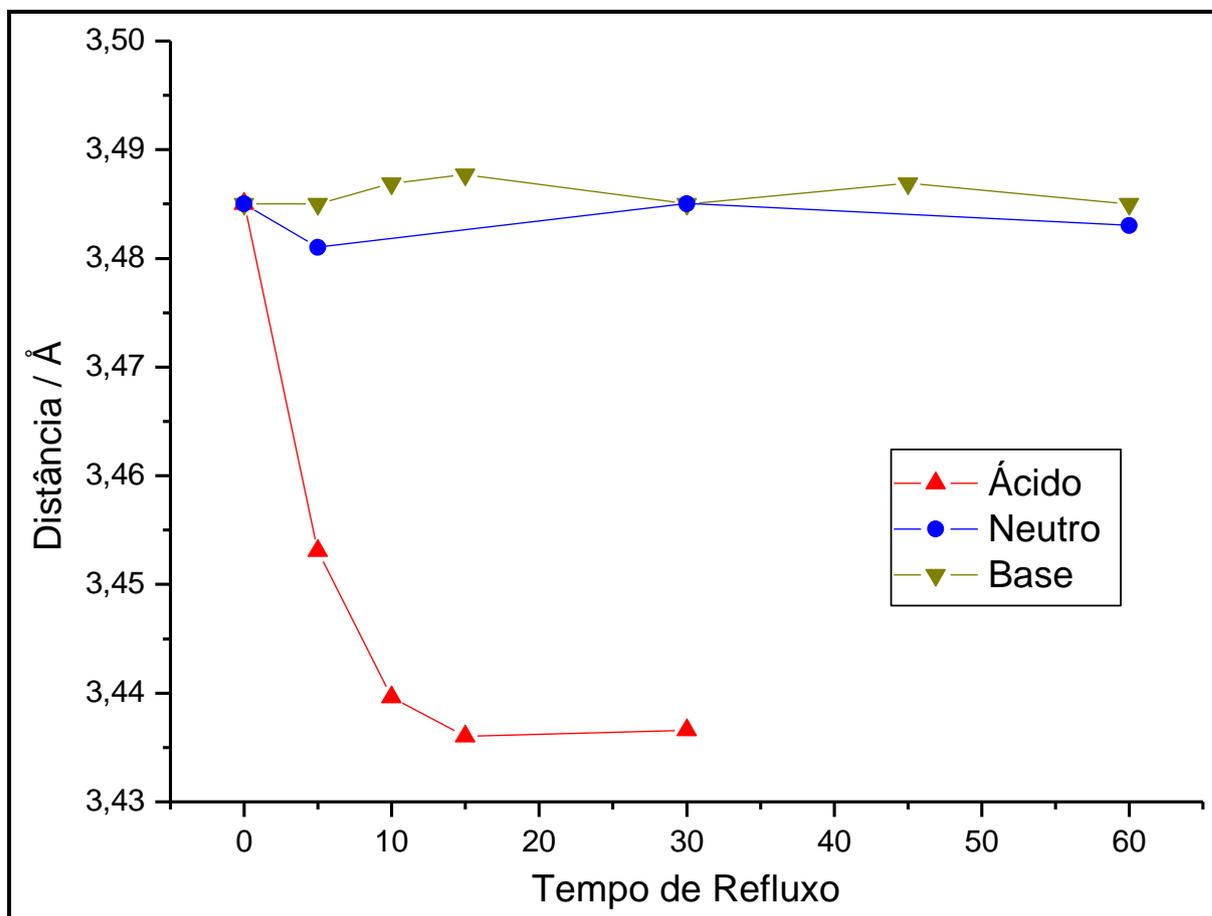


FIGURA 4.36. DISTÂNCIAS ENTRE OS PLANOS CRISTALINOS, DETERMINADAS PELO PICO PRINCIPAL, PARA AS AMOSTRAS DE PET

Observa-se claramente que, aqui também, o comportamento das amostras provenientes das hidrólises ácidas é bem diferente daquelas obtidas através das hidrólises básicas ou neutras.

No caso das hidrólises básicas ou neutras, vê-se que a distância entre os planos dos cristalitos permanece praticamente constante em relação ao PET original, com valores entre $3,471\text{\AA}$ e $3,488\text{\AA}$. Já para as hidrólises ácidas, há inicialmente uma grande redução no valor desta distância, indo para $3,453\text{\AA}$ no caso da MA05, e chegando a um mínimo de $3,436\text{\AA}$ no caso da MA15.

Estes resultados são mais um indício a favor da proposta da cristalização e organização promovidas pela presença de grupos polares terminais internos à estrutura do polímero. A presença dos sítios ácidos formados pela hidrólise ácida aumenta a interação entre as cadeias poliméricas que, além de formarem uma fase cristalina maior, aproximam as cadeias poliméricas, reduzindo a distância entre os planos cristalinos. No caso das hidrólises básicas e neutras, onde a formação destes grupos internos é muito pequena, esta compactação não ocorre.

4.2.9. INTERPRETAÇÃO DOS MECANISMOS DE HIDRÓLISE

Os resultados apresentados até este momento sugerem uma diferença entre os mecanismos de hidrólise ácida e alcalina. A interpretação destes resultados permite propor tais mecanismos. Estes resultados serão reapresentados a seguir, juntamente com sua interpretação em relação ao mecanismo de hidrólise.

Hidrólise e Perda de Massa: As diferentes velocidades de hidrólise indicam que a hidrólise ácida ocorre com uma velocidade inicialmente menor que a hidrólise alcalina. Este fato pode estar relacionado à deposição de AT na superfície do PET hidrolisado em meio ácido. Entretanto, para tempos maiores ocorre uma inversão nesta velocidade, que pode ser relacionada à formação de rachaduras e a quebra das partículas de PET na hidrólise ácida (conforme observado visualmente), que aumentaria a área superficial do polímero e, conseqüentemente, a velocidade da reação. Isto não ocorre no caso da hidrólise alcalina.

MEV: A microscopia eletrônica mostra que a textura do PET hidrolisado em meio ácido é muito alterada, em relação ao PET original, tornando-se bastante heterogênea e cheia de rachaduras, enquanto o PET hidrolisado em meio alcalino aparenta ter sido muito menos atacado.

Titulação: estes resultados mostram que há a formação de um número muito maior de sítios ácidos durante a hidrólise ácida do que no caso da hidrólise alcalina, e que estes sítios estariam em parte localizados internamente à matriz polimérica. A

TG/DTG confirma a maior formação de sítios ácidos na hidrólise ácida, e o **Infravermelho** confirma que estes grupos são do tipo ácido carboxílico.

TG/DTG: Além de confirmar a formação dos grupos ácidos carboxílicos, a TG/DTG também mostra que não houve grande alteração na estabilidade térmica dos produtos hidrolisados, indicando que a maior parte da matriz polimérica permaneceu inalterada pelo processo de hidrólise.

DSC: a DSC mostra uma alteração na temperatura de transição vítrea (T_g) dos produtos hidrolisados, em relação ao PET original.

TMA: esta técnica mostrou que há uma diferença considerável nas propriedades termomecânicas dos produtos hidrolisados, com um aumento da T_g para valores próximos a temperatura de hidrólise, e revelou uma segunda transição (T_s), relacionada à organização das cadeias poliméricas, levando a um encolhimento da amostra. Observa-se que o domínio do encolhimento sobre a expansão tem relação com o número de sítios ácidos presentes na amostra.

DRX: a difração de raios X mostra que há um aumento da cristalinidade do PET hidrolisado em meio ácido, enquanto o oposto ocorre com o material hidrolisado em meio alcalino. Simultaneamente a este aumento de cristalinidade, também ocorre, para a hidrólise ácida, um aumento do tamanho dos cristalitos e uma redução da distância entre os planos cristalinos, o que não ocorre na hidrólise alcalina. Esta cristalização e compactação pode também estar relacionado à maior interação entre as cadeias poliméricas devido a um maior número de sítios ácidos capazes de promover ligações de hidrogênio.

Com as informações acima, foram propostos dois mecanismos de hidrólise alcalina e ácida, diferentes daqueles descritos na literatura:

Proposta de Mecanismo de Hidrólise Alcalina ou Neutra

A hidrólise alcalina ocorreria principalmente na superfície do PET, em um processo do tipo “Shrinking-Core”. Esta hidrólise ocorreria principalmente nas extremidades das cadeias poliméricas, não aumentando o número de sítios ácidos.

A temperatura de reação, acima da T_g do PET, permitiria uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, promovendo uma desorganização e redução da cristalinidade no produto final. Sem, no entanto, alterar significativamente o tamanho e a distância entre os planos dos cristalitos.

O processo de hidrólise alcalina é esquematizado na **Figura 4.37**, explicada a seguir:

	PET Original	Hidrólise em Andamento			Hidrólise Total
Tamanho da Partícula					AT + EG
Cristalitos					
Distância Interplanar (d)					

FIGURA 4.37. HIDRÓLISE ALCALINA OU NEUTRA DO PET

Tamanho das partículas de PET: na hidrólise alcalina, ou neutra, ocorre o encolhimento das partículas conforme o proposto pelo “Shrinking-Core Model”, até a total conversão do PET em ácido tereftálico (AT) e etilenoglicol (EG);

Cristalitos: ocorre uma redução inicial tanto no número quanto no tamanho dos cristalitos do PET. À medida que a hidrólise se processa há um pequeno crescimento no tamanho dos cristalitos, mas estes não ultrapassam seu tamanho inicial;

Distância entre os planos cristalinos (d): apesar das alterações no tamanho e no número dos cristalitos, não ocorre uma variação significativa na distância entre os planos destes cristalitos.

Mecanismo de Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida começaria pela superfície do PET, mas através de difusão de H^+/H_2O , ela também ocorreria na parte interna do polímero. A velocidade de difusão e a deposição de ácido tereftálico sobre a superfície do PET tornaria este início de hidrólise mais lento.

A hidrólise interna levaria à formação de rachaduras no PET, com posterior fragmentação da partícula. Isto levaria a um aumento da área superficial e conseqüente aumento na velocidade da reação.

A temperatura de reação, acima da T_g do PET, permitiria uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, mas ao contrário do que ocorre no caso da hidrólise alcalina, esta mobilidade não leva a uma desorganização, mas sim a um aumento da cristalinidade do PET. Isto ocorreria porque a presença de sítios ácidos internos favorece a interação entre as cadeias poliméricas, levando a uma cristalização do PET, com aumento do tamanho dos cristalitos e redução na distância entre os planos destes cristalitos.

O processo de hidrólise ácida é esquematizado na **Figura 4.38** e explicada logo a seguir:

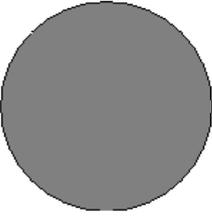
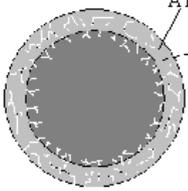
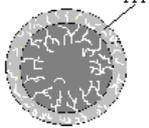
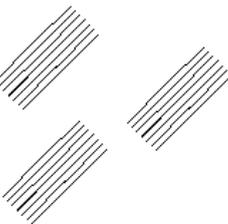
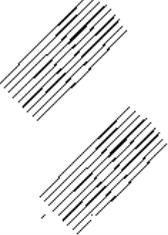
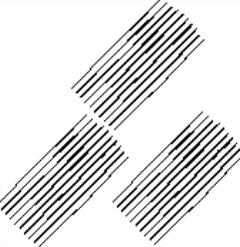
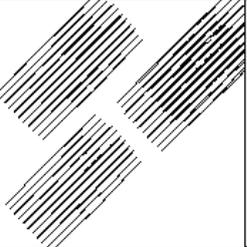
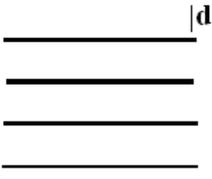
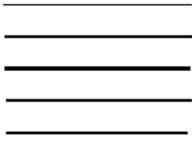
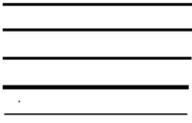
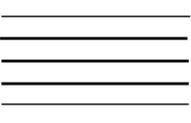
	PET Original	Hidrólise em Andamento			Hidrólise Total
Tamanho da Partícula					AT + EG
Cristalitos					
Distância Interplanar (d)					

FIGURA 4.38. HIDRÓLISE ÁCIDA DO PET

Tamanho das partículas de PET: na hidrólise ácida ocorre o encolhimento das partículas, mas de forma diferente ao “Shrinking-Core Model”. Após o início da hidrólise ocorre a deposição de ácido tereftálico (AT) sobre a superfície da partícula, o que reduz a velocidade inicial da hidrólise, mas há também a formação de poros e rachaduras na matriz polimérica. À medida que a hidrólise continua, há um aumento no tamanho dos poros e rachaduras, até que ocorre a fragmentação da partícula;

Cristalitos: ocorre inicialmente uma redução no número dos cristalitos da amostra, mas acompanhada de um ligeiro aumento no tamanho médio destes cristalitos. À medida que a hidrólise se processa tanto o número quanto o tamanho dos cristalitos começam a aumentar, ultrapassando seus valores iniciais;

Distância entre os planos cristalinos (d): juntamente com o aumento do número e do tamanho dos cristalitos, ocorre uma redução na distância entre os planos cristalinos, devido a maior interação entre as cadeias poliméricas, promovida pela presença de grupos polares (sítios carboxílicos e hidroxilas) internos.

4.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os dados obtidos permitiram propor dois mecanismos distintos para as hidrólises do PET, em meio ácido ou alcalino, explicando as diferenças observadas entre os produtos destas hidrólises. As principais conclusões são enumeradas a seguir:

- ⇒ O efeito da deposição de ácido tereftálico sobre a superfície do PET no caso das hidrólises ácidas faz com que sua velocidade inicial seja inferior ao da hidrólise básica. Esta velocidade se inverte em tempos superiores a 30 minutos de refluxo, quando a formação de rachaduras e conseqüente fragmentação do PET hidrolisado no meio ácido aumentam consideravelmente sua área superficial, acelerando a hidrólise, o mesmo não ocorrendo no caso da hidrólise básica;
- ⇒ A hidrólise em meio alcalino ou neutro ocorre essencialmente na superfície das partículas de polímero, com liberação de pequenas moléculas (etilenoglicol, ácido tereftálico, monômeros, dímeros e outros derivados pequenos do PET) e gerando um pequeno número de sítios ácidos no produto final;
- ⇒ A hidrólise em meio ácido ocorre internamente à rede polimérica, formando sítios ácidos internos e gerando macromoléculas derivadas do PET e produzindo grande número de sítios ácidos. Este processo seria limitado principalmente pela velocidade de difusão da água e dos íons H^+ dentro da matriz polimérica;
- ⇒ Pelo fato de ser interna, a hidrólise ácida fragiliza a estrutura polimérica, tornando o produto final heterogêneo (cheio de rachaduras) e quebradiço;
- ⇒ O tratamento térmico ao qual as amostras são submetidas durante a hidrólise é o responsável pelo aumento da T_g deste material, favorecendo o aumento da dureza e da densidade do produto. Ao mesmo tempo em que a maior mobilidade das cadeias poliméricas permite sua maior interação, aumentando a T_g , também desfaz parcialmente a rede cristalina, reduzindo a cristalinidade da maioria das amostras;

- ⇒ Nas amostras com maior número de sítios ácidos internos, formados através da hidrólise ácida, estes favorecem a interação entre as cadeias poliméricas, aproximando-as e organizando-as, de forma a aumentar a cristalinidade dos produtos e reduzir a distância entre os planos cristalinos dos cristalitos formados;
- ⇒ Apesar das alterações observadas, não há mudança quanto à temperatura de fusão e temperatura de decomposição principal das amostras, indicando que a maior parte do material permanece inalterado;
- ⇒ Entretanto, o início da decomposição térmica das amostras hidrolisadas em meio ácido ocorre em temperaturas menores, devido à decomposição dos grupos terminais formados pela hidrólise.

Estudos Preliminares da Aplicação do PET Hidrolisado como Resina de Troca Iônica

Este capítulo se inicia com uma introdução sobre o processo de troca iônica, incluindo um histórico de seu desenvolvimento. Após essa introdução são apresentados os resultados das medidas de área superficial (BET) e dos testes de adsorção de cátions.

Os resultados do BET mostram que as amostras de PET possuem baixa área superficial, o que já era esperado. Os testes de adsorção mostram que o PET hidrolisado possui a capacidade de adsorver cátions, embora em quantidades ainda inferiores às resinas comerciais.

5. ESTUDOS PRELIMINARES DE APLICAÇÃO DO PET HIDROLISADO COMO RESINA DE TROCA IÔNICA

5.1. INTRODUÇÃO

O processo de troca iônica consiste no intercâmbio reversível de íons entre uma fase sólida e uma fase líquida, no qual não há alteração permanente na estrutura da fase sólida. Essa fase sólida é denominada de material trocador de íons.^{1,63-64}

A troca iônica é utilizada nos processos de deionização, remoção de dureza da água e tratamento de efluentes líquidos, sendo também muito usada em diversos outros processos químicos de análise, purificação e separação.^{1,63-64}

O uso de materiais adsorventes sólidos para o tratamento de águas é praticado desde a antiguidade. O registro mais antigo do uso do processo de troca iônica é bíblico. De acordo com o Velho Testamento, Moisés, seguindo instruções divinas, teria utilizado a casca de uma árvore para transformar água “amarga” em água potável.⁶⁷ Atualmente acredita-se que este milagre tenha ocorrido através de um processo de troca iônica, tendo como fase sólida a casca da árvore, que teria removido os íons (Na, Mg e Ca) que tornavam a água imprópria para o consumo.⁶⁴⁻⁶⁵

Apesar de sua antiguidade, apenas no Século XIX foi realizado, por H. S. Thompson e J. T. Way, os primeiros estudos sistemáticos sobre o processo de troca iônica, e apenas no início do Século XX é que seus mecanismos começaram a serem decifrados.⁶⁴⁻⁶⁶ Mas a grande revolução na aplicação da troca iônica veio somente em 1935, quando Adams e Holmes observaram este fenômeno em um polímero sintético, levando a fabricação da primeira resina de troca iônica.⁶⁴⁻⁶⁶

Resinas de troca iônica (RTI) são compostos poliméricos (insolúveis em água e compostos orgânicos comuns) que possuem grupos funcionais de caráter iônico, distribuídos de forma mais ou menos uniforme por sua estrutura. Estes grupos funcionais são os responsáveis pela capacidade de intercambiar seus íons com os íons presentes em uma fase líquida, ou seja, realizar o processo de troca iônica entre a fase líquida e a resina.^{1,63}

A matriz polimérica de uma resina de troca iônica nada mais é que sua base, o esqueleto que contém os centros trocadores de íons. Diversos polímeros e copolímeros podem ser usados como matrizes de resinas de troca iônica (poliestireno, poliacrilatos, etc.), desde que funcionalizados de forma a conter grupos ácidos (trocadores catiônicos) ou básicos (trocadores aniônicos). A matriz polimérica mais utilizada comercialmente é o copolímero estireno-divinilbenzeno.^{1,63-66}

Nesta matriz polimérica, uma resina possui os grupos funcionais responsáveis pela troca iônica. Os tipos e quantidades desses grupos determinam a capacidade de troca de íons da resina. De acordo com os grupos funcionais presentes, uma resina de troca iônica pode ser capaz de trocar cátions e/ou ânions.^{1,63-64} A **Figura 5.1** mostra o funcionamento destas resinas, usando como exemplo de resina de troca catiônica uma resina com sítio ácido sulfônico, e como exemplo de resina de troca aniônica uma resina com sítios do tipo sal quartenário de amônio.

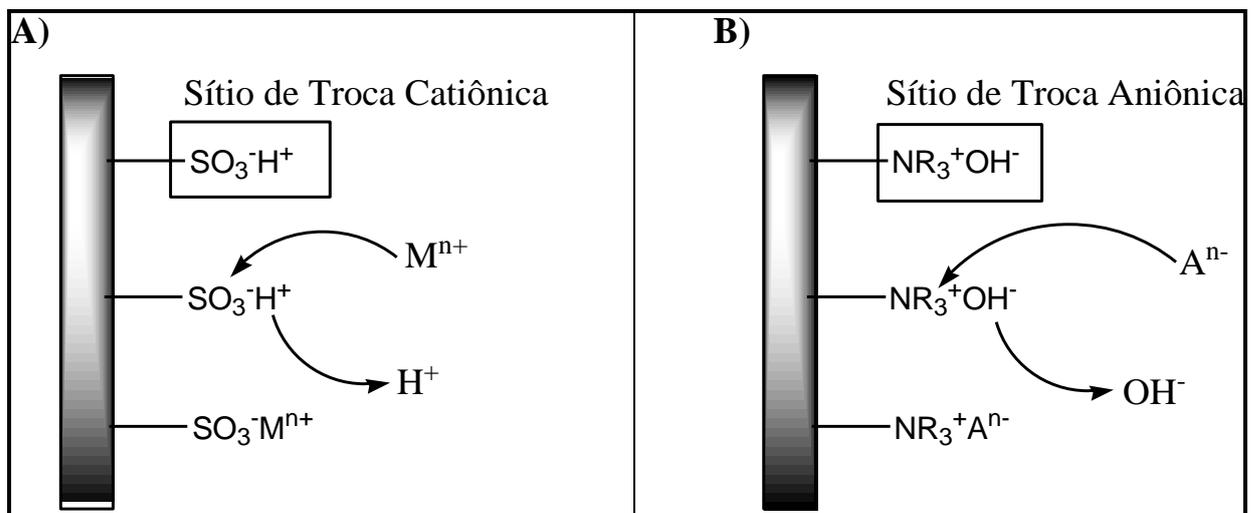


FIGURA 5.1. RESINAS DE TROCA CATIÔNICA (A) E ANIÔNICA (B)

De acordo com seu tipo de troca iônica, as resinas podem ser classificadas em:^{1,64}

1. *Resinas de Troca Catiônica*: São as resinas capazes de trocar cátions entre ela e uma fase líquida. Em geral são compostos ácidos, possuindo o H^+ como íon de troca. Tais resinas podem ainda ser sub-classificadas em:

a) *Fracamente Ácidas*: Estas resinas catiônicas possuem, como centros trocadores de cátions, grupos funcionais fracamente ácidos distribuídos ao longo de sua matriz polimérica. Os grupos mais comuns neste tipo de resinas são ácidos carboxílicos (R-COOH), mas podem ser ainda outros grupos ácidos, como grupos fosfóricos ou fenólicos.

Resinas catiônicas fracamente ácidas, por possuírem grande afinidade por H^+ , podem ser facilmente regeneradas com ácidos fortes. Entretanto, esta mesma afinidade limita sua aplicação a valores de pH maiores do que quatro.

b) *Fortemente Ácidas*: As resinas deste tipo possuem grupos fortemente ácidos, principalmente ácidos sulfônicos (R-SO₃H), como centros trocadores de íons.

Resinas catiônicas fortemente ácidas são capazes de remover cátions em ampla faixa de pH, mesmo de fases líquidas muito ácidas, mas são mais difíceis de regenerar, mesmo na presença de soluções concentradas de ácidos fortes.

2. *Resinas de Troca Aniônica*: De forma oposta a anterior, estas resinas são capazes de trocar ânions entre ela e uma fase líquida. Em geral são compostos alcalinos, possuindo o OH⁻ como íon de troca. Elas podem ser sub-classificadas em:

a) *Fracamente Básicas*: Estas resinas aniônicas possuem grupos aminas como centros trocadores de ânions, e sua capacidade de troca de ânions (ou remoção de acidez) está relacionada a sua própria basicidade (terciárias > secundárias > primárias) e ao pK_a do ácido conjugado do ânion a ser removido.

Estas resinas são eficientes na remoção de ácidos fortes, mas são, em geral, limitadas por sua cinética lenta. A velocidade de troca pode ser melhorada pela incorporação de grupos mais básicos ou por modificações na matriz polimérica (aumentando sua porosidade e sua área superficial).

b) *Fortemente Básicas*: As resinas deste tipo podem ser classificadas como de *Tipo I* e *Tipo II*, conforme os grupos funcionais que possuem.

As resinas aniônicas fortemente básicas do Tipo I possuem, como centro trocadores, grupos quaternários de amônio, e são as resinas mais fortemente básicas, possuindo grande afinidade por ânions de ácidos fracos (como carbonatos). A desvantagem deste tipo de resina é sua baixa eficiência de regeneração com hidróxidos, principalmente se saturadas com ânions monovalentes (cloretos, nitratos, etc.).

Já as resinas do Tipo II possuem menor basicidade do que as do Tipo I, mas ainda são fortes o suficiente para a remoção de diversos ácidos fracos. Os centros trocadores destas resinas são sais quaternários de amônio formados a partir da dimetiletanolamina. Estas resinas possuem a vantagem de serem mais facilmente regeneradas, mas sua menor estabilidade, se comparada a do Tipo I, limita seu uso a temperaturas mais baixas.

3. *Resinas Especiais*: Existem ainda resinas especiais, com diferentes grupos funcionais, para aplicações específicas. Por exemplo, temos resinas capazes de complexar e remover seletivamente alguns íons metálicos (Cu, Hg, Cr, Zn, etc...).

Uma vez que a maior parte dos íons originais da resina tenha sido trocada, a resina pode ser regenerada. Isto normalmente é realizado passando pela resina uma solução concentrada de seu íon original (geralmente H^+ para resinas catiônicas, ou OH^- para resinas aniônicas).^{1,63-64}

Algumas propriedades importantes de uma resina de troca iônica são:^{1,63-64}

Capacidade: representa a quantidade de íons que a resina é capaz de remover do meio líquido. É normalmente determinado pelo número de sítios trocadores de íons efetivos e expresso em milimols de sítios ativos por grama de resina ($mmol.g^{-1}$). No

caso de resinas catiônicas, por exemplo, esta capacidade é geralmente expressa pelo número de sítios ácidos disponíveis para troca por grama de resina, e é determinada através da titulação destes sítios ácidos.

Entretanto, a titulação mostra o número de sítios ácidos disponíveis para os íons hidroxilas. No caso de outras espécies, os valores podem ser muito diferentes, devido a diversos fatores, tais como tamanho e carga da espécie a ser trocada, formação de complexos, etc.. Portanto, torna-se necessário determinar a capacidade de troca iônica de acordo com a espécie em questão. Isto normalmente é realizado testando-se a adsorção de tal espécie em diferentes concentrações e construindo-se uma isoterma de adsorção (isoterma de adsorção de Langmuir), e determinando a adsorção máxima, em termos de milimols ou, mais frequentemente, miligramas da espécie adsorvida por grama do material adsorvente.

Área Superficial: determina a área de contato da resina com o meio líquido. Quanto maior este valor, maior será a capacidade de troca iônica de uma resina, pois um maior número de sítios trocadores estarão disponíveis para a troca. É normalmente determinado através de técnicas de adsorção de gás, como a técnica BET.

Porosidade: a porosidade está relacionada diretamente a área superficial, também sendo um fator importante para determinar o tamanho das espécies que podem ser trocadas e a velocidade de difusão dos íons no interior da fase sólida.

A **cinética** e o **equilíbrio de troca** também são fatores importantes, bem como a **estabilidade** da matriz polimérica e dos grupos funcionais, e ainda o chamado **equilíbrio de inchamento**, que está relacionado a capacidade da resina de absorver a fase líquida.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, confirma-se a presença de sítios ácidos nas amostras de PET hidrolisado, especialmente naquelas hidrolisadas em meio ácido. A presença destes sítios, constituídos principalmente de grupos ácidos carboxílicos terminais, sugere que estes produtos possam ser utilizados como uma resina de troca catiônica fracamente ácida. Há ainda a possibilidade de reações destes grupos terminais, formando grupos ainda mais efetivos e/ou específicos de troca iônica.

Para testar a utilidade do PET hidrolisado como resina de troca iônica foram escolhidas as amostras MA30, MB30, MN30 e PET original, mas em alguns testes também foram utilizadas as MA05, MA10 e MA15, para comparação com a MA30.

5.2.1. *ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE*

As medidas de área superficial foram realizadas pelo método de BET para as amostras PET, MN30, MB30 e MA30, usando aproximadamente 1,0000 g de amostra em cada caso.

Todas as amostras mostraram área superficial abaixo da sensibilidade do aparelho ($10\text{-}25\text{ m}^2$). Ou seja, todas as amostras de PET analisadas mostraram área superficial menor que $10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Os resultados referentes a porosimetria de mercúrio ainda não foram obtidos.

5.2.2. ADSORÇÕES

As adsorções de cátions foram realizadas conforme descrito no item 3.8.1 (p.28), utilizando-se os cátions azul de metileno (AM), cádmio(II), cobre(II), cromo(III), ferro(II), ferro(III) e zinco(II). Os resultados destas adsorções são mostrados a seguir.

Adsorção de Cádmio (II), Cobre (II) e Zinco (II)

As isotermas de adsorção de cádmio, cobre e zinco obtidas para a amostra MA30 são mostradas novamente na **Figura 5.2**.

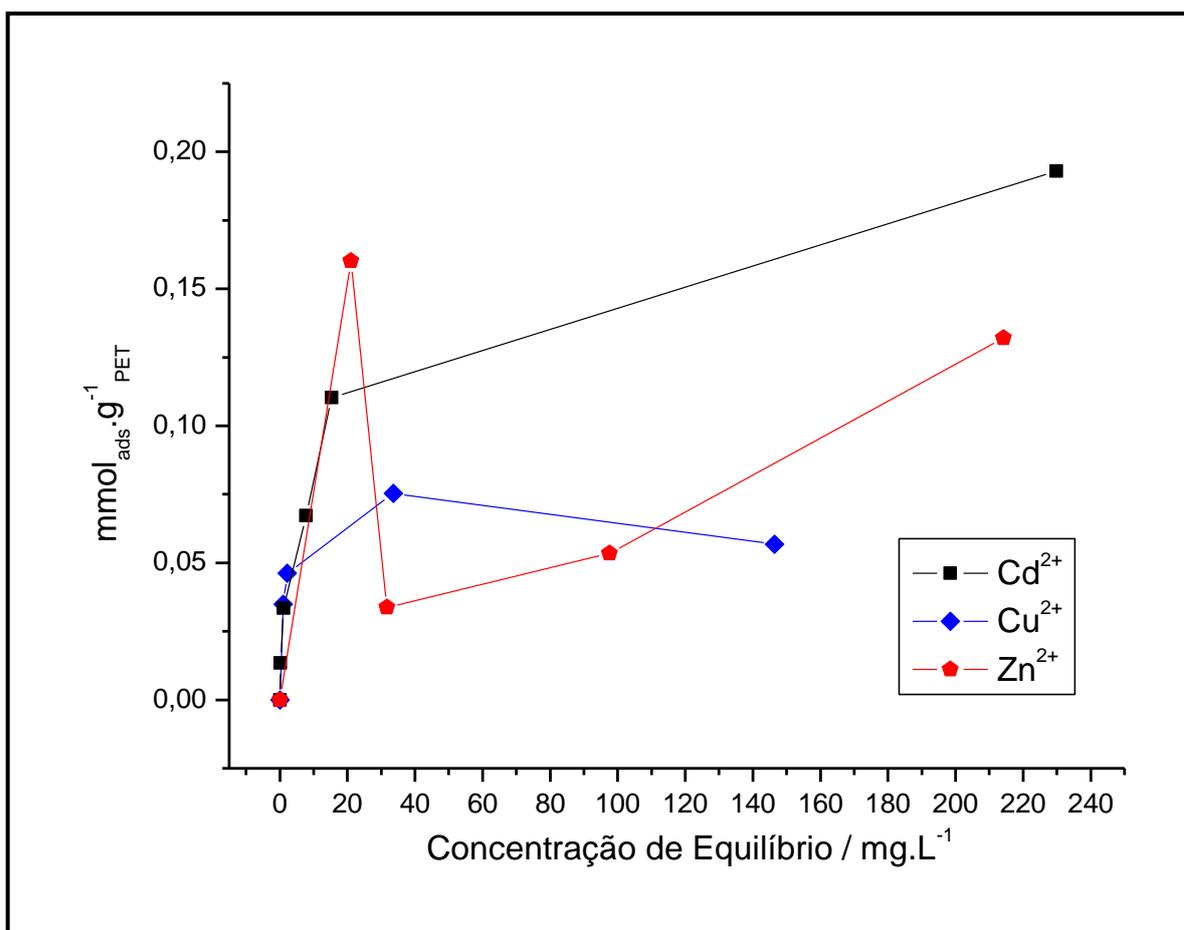


FIGURA 5.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E ZINCO PARA A AMOSTRA MA30

As isotermas de adsorção de cádmio e cobre possuem um formato próximo ao esperado para uma isoterma típica, embora para este último observa-se uma queda no valor de q para a concentração de $\approx 150 \text{ mg.L}^{-1}$. O cádmio foi o cátion que apresentou maior capacidade de ser adsorvido pela MA30, com valores de até $\approx 0,20 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{PET}}$, o que representa cerca de 35% dos sítios ácidos totais (medidos por titulação). Isto indica que a maior parte dos sítios ácidos está inacessível a íons maiores, ou seja, internos à estrutura polimérica.

Já a isoterma de adsorção de zinco apresenta um comportamento atípico, mostrando inicialmente um aumento no valor de q , mas com queda neste valor para a concentração de $\approx 25 \text{ mg.L}^{-1}$, e a partir deste ponto aumentando novamente, mas apresentando uma forma diferente do esperado para uma isoterma.

Devido à indisponibilidade do aparelho de absorção atômica, não foi possível repetir estas análises e, por esse motivo, estas isotermas não serão discutidas mais profundamente.

Em uma tentativa de contornar o problema da impossibilidade de uso da absorção atômica, testou-se o uso de cátions que poderiam ser quantificados através de espectrometria na região do ultravioleta-visível. Apesar desta limitação, ou até mesmo devido a ela, alguns resultados interessantes puderam ser observados.

Adsorção de Azul de Metileno

O azul de metileno (AM), mostrado na **Figura 5.3**, é um corante orgânico de cor azul intensa. Em meio aquoso, este corante encontra-se ionizado, na forma catiônica. Por isso ele pode ser trocado em uma resina de troca catiônica. Devido ao tamanho de suas moléculas, o AM somente irá ser adsorvido de forma superficial e em poros maiores, não sendo capaz de penetrar em poros menores.

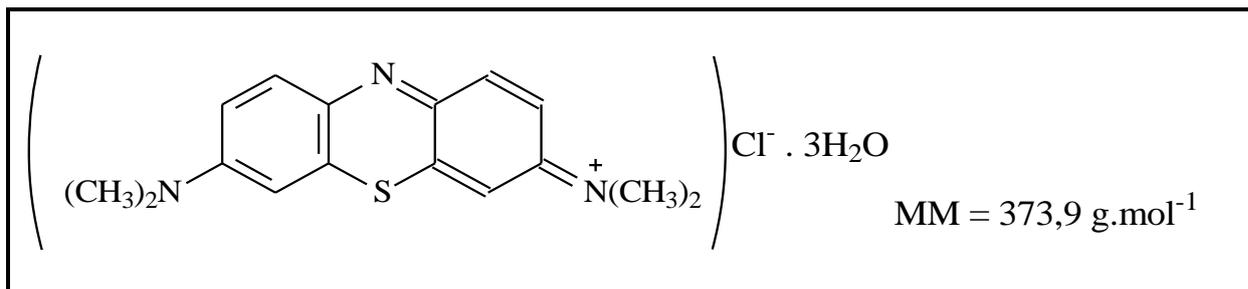


FIGURA 5.3. AZUL DE METILENO

O azul de metileno foi escolhido principalmente pela facilidade em se observar sua adsorção através da espectrometria de absorção no UV-Visível. Antes dos testes de adsorção foi realizada uma varredura entre os comprimentos de onda de 400nm e 700nm, e observou-se que o comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) para o azul de metileno foi de 627nm (**Figura 5.4**), e neste comprimento de onda é que foram realizadas as medidas da curva de calibração (**Figura 5.5**, p.98) e dos testes de adsorção (**Figura 5.6**, p.99).

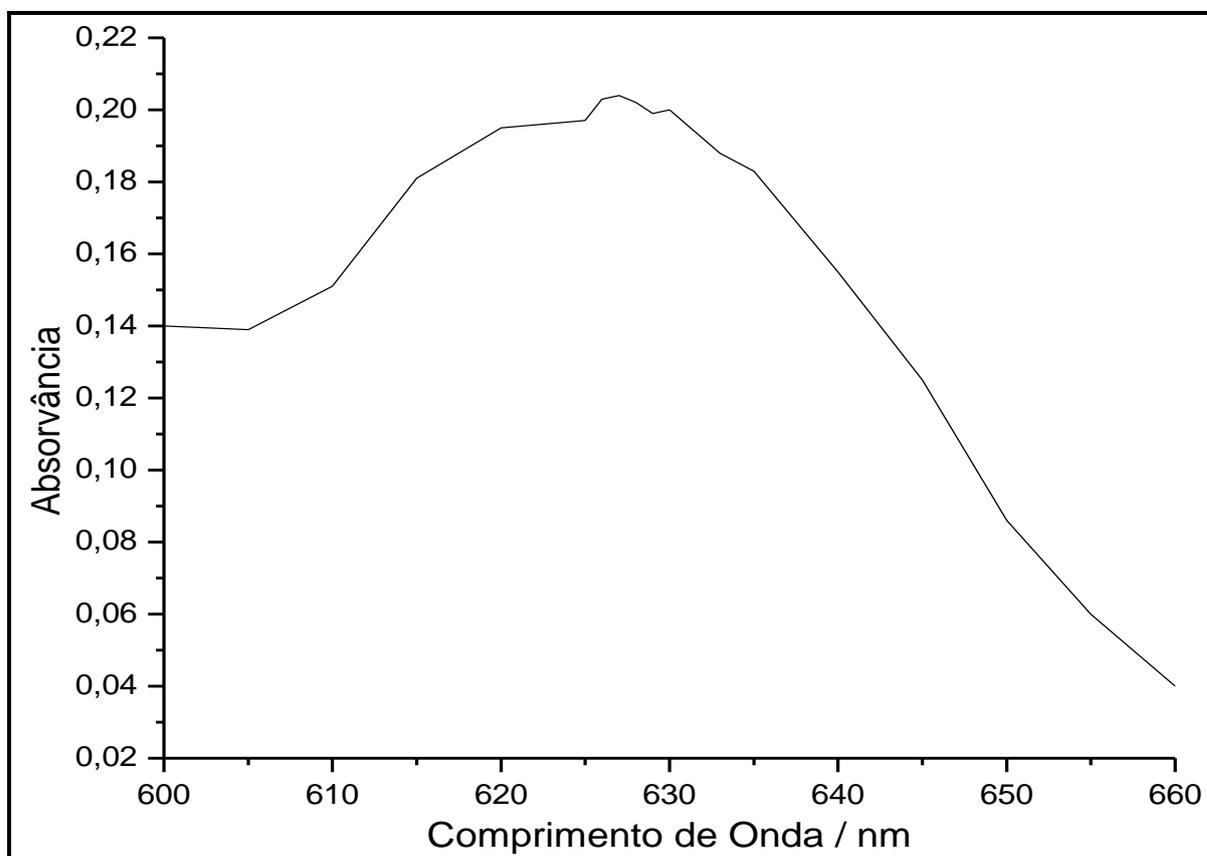


FIGURA 5.4. VARREDURA NO UV-VISÍVEL PARA O AZUL DE METILENO

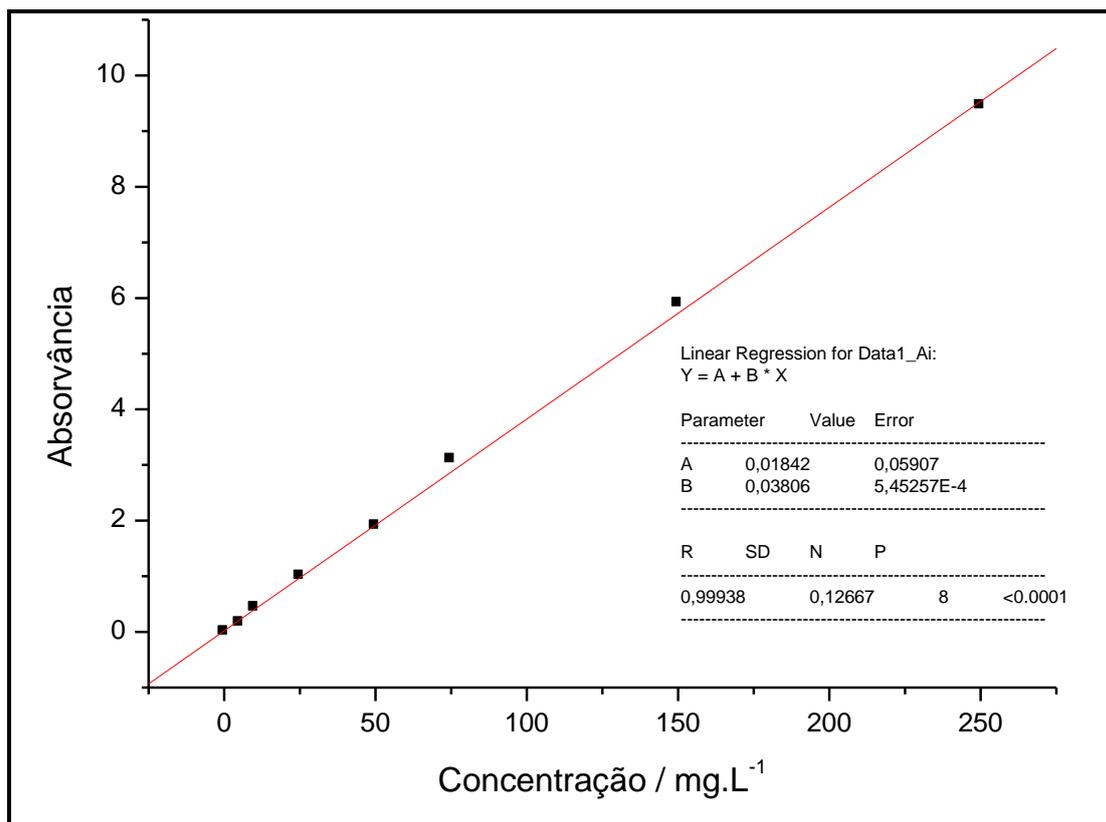


FIGURA 5.5. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO

A **Figura 5.6** (p.99) mostra as isotermas de adsorção de azul de metileno obtidas para as amostras de PET original e PET hidrolisado em meio ácido com tempos de refluxo entre 5 e 30 minutos. Observa-se que todas estas isotermas mostram a atipicidade mencionada anteriormente, aparentando uma isoterma típica até concentrações de equilíbrio de $\approx 25 \text{ mg.L}^{-1}$, quando o valor de q cai abruptamente para valores próximos de zero e, a partir daí, voltando a aumentar, mas de uma forma diferente.

Observa-se que até a concentração de equilíbrio de $\approx 25 \text{ mg.L}^{-1}$ e para o ponto de $\approx 250 \text{ mg.L}^{-1}$, que a adsorção de AM é proporcional ao número de sítios ácidos presentes na amostra (para os pontos intermediários, de concentrações entre 75 mg.L^{-1} e 150 mg.L^{-1} , este comportamento não é observado).

As amostras PET, MA05 e MA10 apresentam comportamentos semelhantes umas a outras, e adsorveram menos de 1,5 miligramas (cerca de $5 \times 10^{-3} \text{ mmol}$) de azul de metileno por grama de amostra. Já as amostras MA15 e MA30 apresentam uma

maior adsorção, sendo que a adsorção máxima para a MA30 foi de aproximadamente 9,5 miligramas (ou 0,033 mmol) de azul de metileno por grama de amostra, o que corresponde a cerca de apenas 6% do total de sítios ácidos da amostra. Esta pequena porcentagem de sítios ácidos disponíveis para a troca do AM se deve principalmente ao tamanho das moléculas do corante, que não conseguem penetrar nos poros menores da estrutura da amostra e nem se difundir através da matriz polimérica.

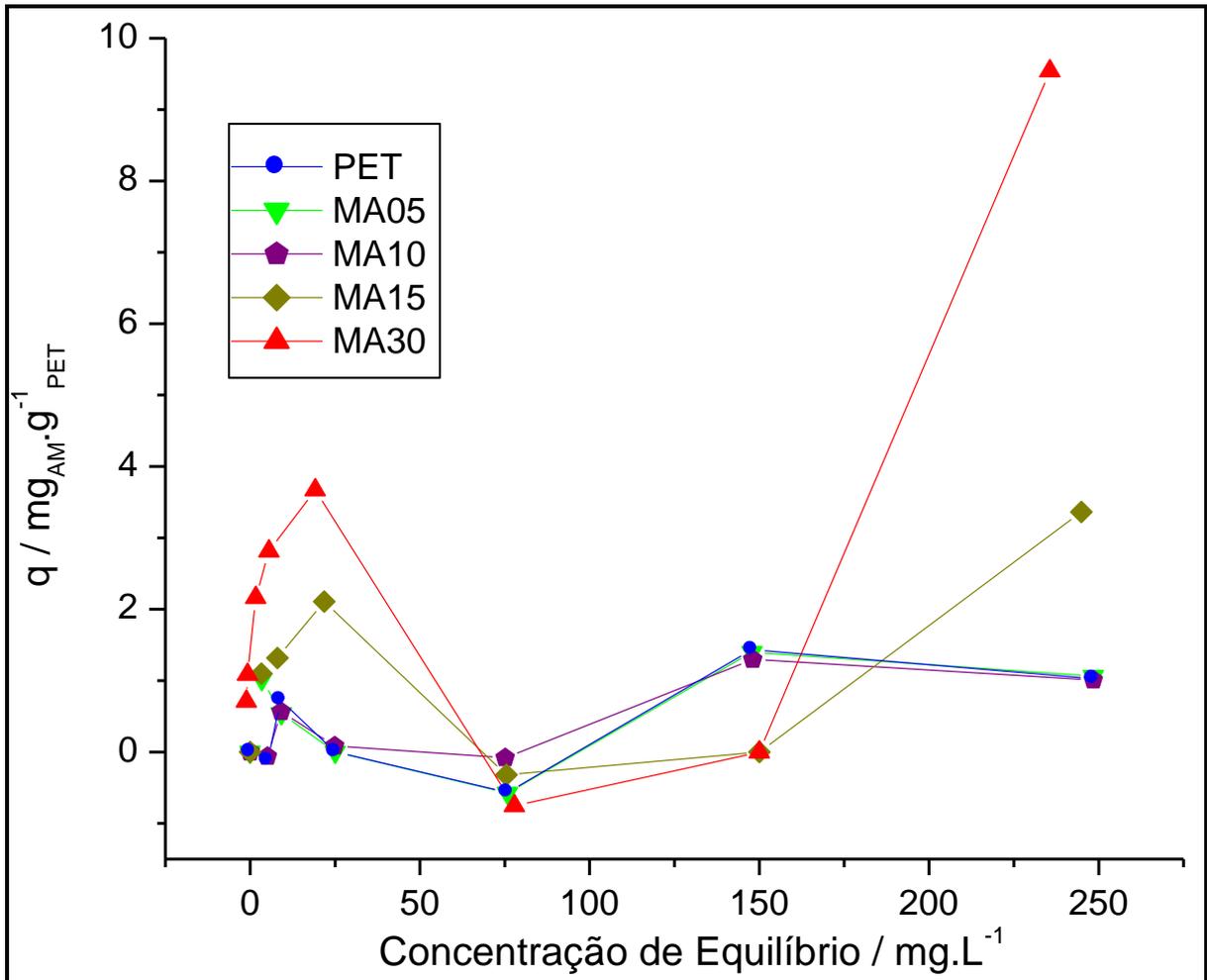


FIGURA 5.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO PARA AS AMOSTRAS HIDROLISADAS EM MEIO ÁCIDO E PARA O PET ORIGINAL

Estes resultados sugerem que a adsorção do AM no PET original e nas amostras hidrolisadas que possuem poucos sítios ácidos é, em maior parte, apenas adsorção física, ou seja, deposição do AM sobre a superfície da amostra. O aumento observado para as amostras hidrolisadas com 15 e 30 minutos em ácido deve-se, ao contrário, principalmente a adsorção química do AM pelos grupos ácidos formados pela hidrólise.

Adsorção de Ferro(II)

A adsorção de ferro(II) foi realizada de forma similar a adsorção de azul de metileno, mas para ser possível realizar a quantificação destes íons através da espectrometria no UV-Visível, foi necessária a sua complexação com o indicador 1,10-ortofenantrolina (phen), conforme indicado no Item 3.8.1 (p.28).

O comprimento de onda de absorção máxima no UV-Visível (λ_{\max}) encontrado para o complexo ferro (II)/1,10-ortofenantrolina foi de 534 nm, e neste comprimento de onda é que foram realizadas as medidas.

As adsorções foram feitas usando concentração máxima de ferro(II) de 150mg.L^{-1} . Acima destes valores, as soluções do complexo Fe-phen não obedecem mais a Lei de Beer, e a absorvância observada deixa de ser diretamente proporcional à concentração. A **Figura 5.7** mostra a curva de calibração obtida para este complexo, de acordo com a concentração inicial de ferro (antes da diluição e da adição da solução de fenantrolina).

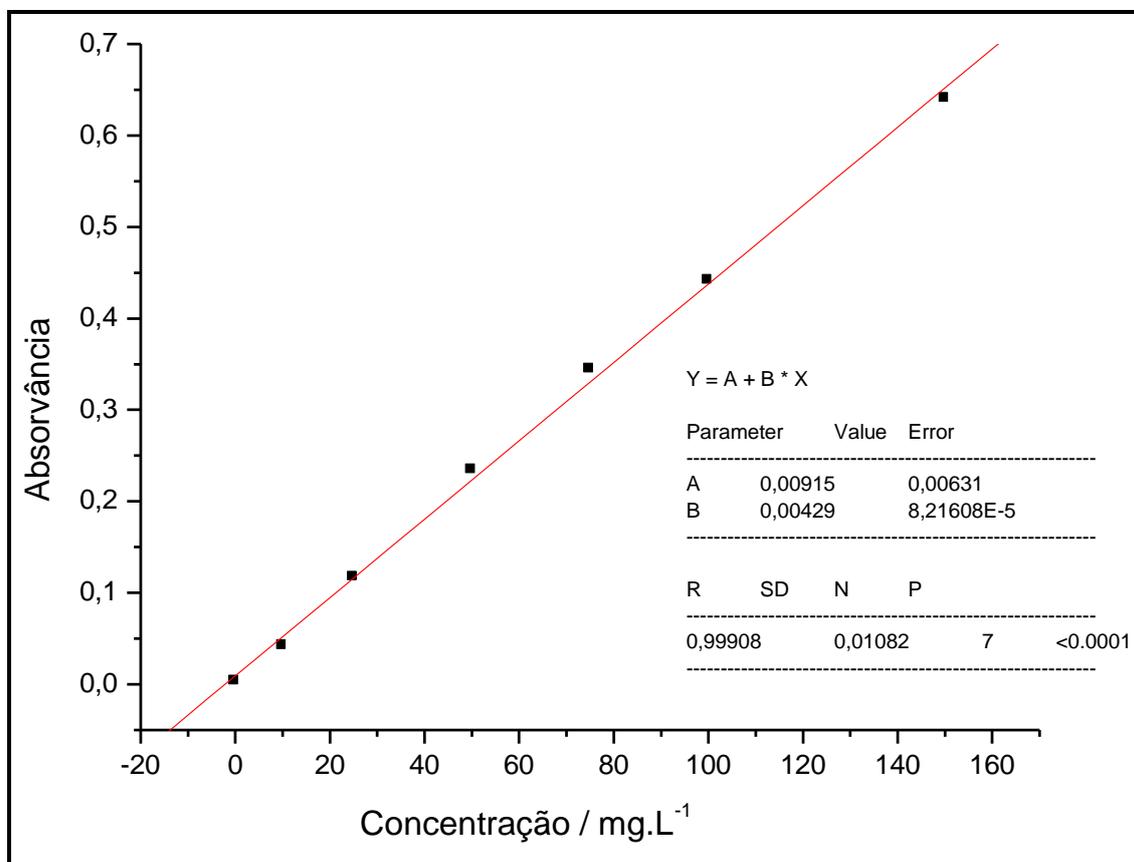


FIGURA 5.7. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA FERRO(II)/FENANTROLINA

Foram produzidas isotermas de adsorção para as amostras PET, MN30, MB30 e MA30, como mostradas na **Figura 5.8**. Estas isotermas mostram um comportamento atípico, e de forma ainda mais discrepante do que no caso daquelas obtidas para a adsorção do AM.

As isotermas de adsorção de ferro(II) mostram inicialmente um aumento no valor de q , mas logo em seguida este valor decresce rapidamente, atingindo valores negativos antes de voltar a subir.

Não foi possível fazer qualquer relação entre o número de sítios ácidos presentes nas amostras e os valores das adsorções, e assim como no caso da maioria das isotermas obtidas para o PET, é muito difícil explicar a forma da curva. No caso destas adsorções, pode ter ocorrido a oxidação de parte do ferro(II) a ferro(III) durante o processo de adsorção, bem como a precipitação de hidróxidos de ferro.

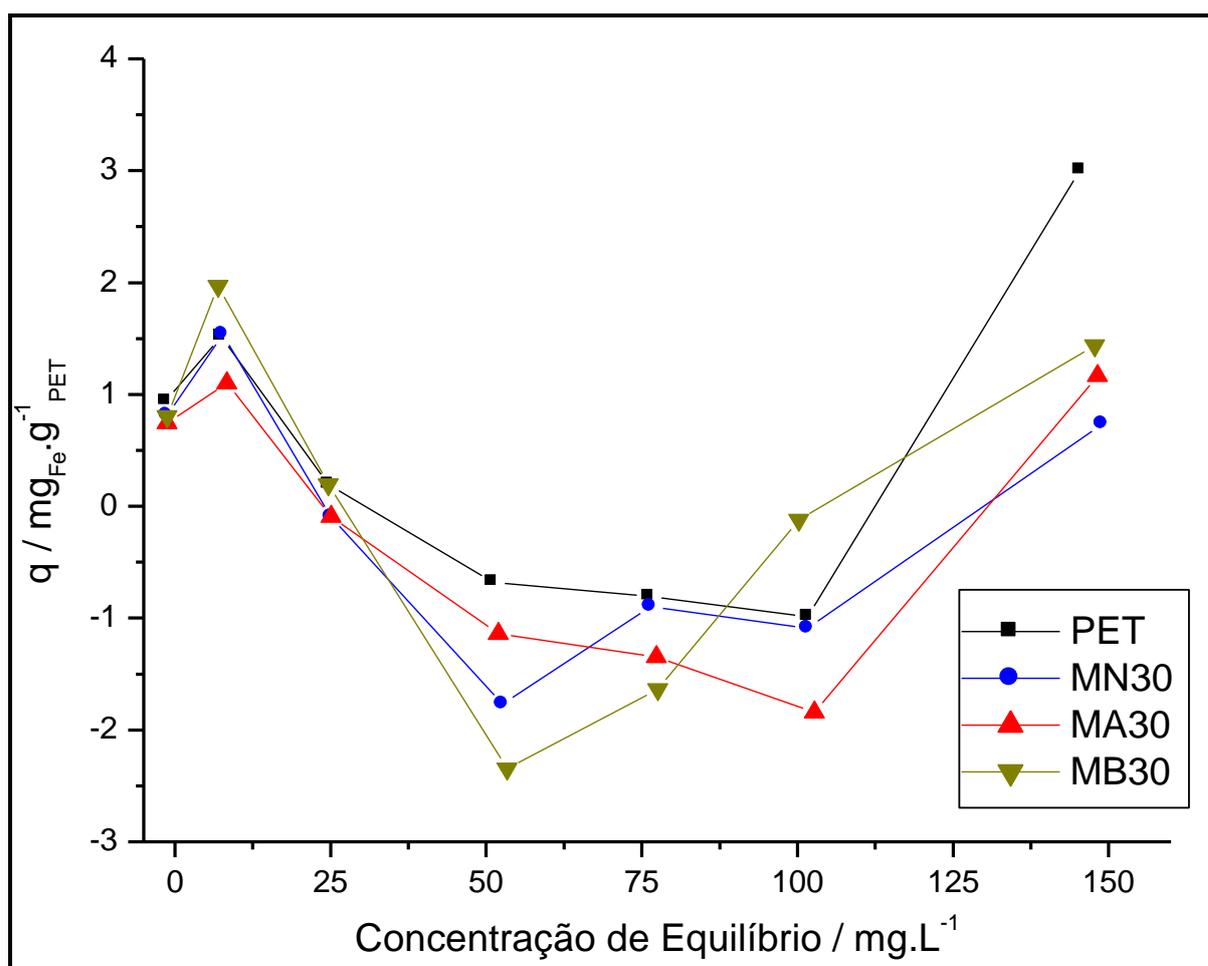


FIGURA 5.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FERRO(II) PELAS AMOSTRAS HIDROLISADAS POR 30 MINUTOS E PARA O PET ORIGINAL

Adsorção de Ferro(III)

A adsorção de ferro(III) também foi realizada de forma similar à adsorção de azul de metileno e, diferentemente do caso do ferro(II) e do cromo(III), não foi necessário sua complexação para a realização da quantificação destes íons através da espectrometria no UV-Visível.

O valor de λ_{\max} encontrado para o ferro(III) em solução aquosa foi de 534 nm. A absorção de radiação na região do UV-Visível por estes íons obedece a Lei de Beer somente até concentrações próximas a 80 mg.L⁻¹, de forma que todas as leituras foram realizadas abaixo desse limite. A **Figura 5.9** mostra a curva de calibração obtida.

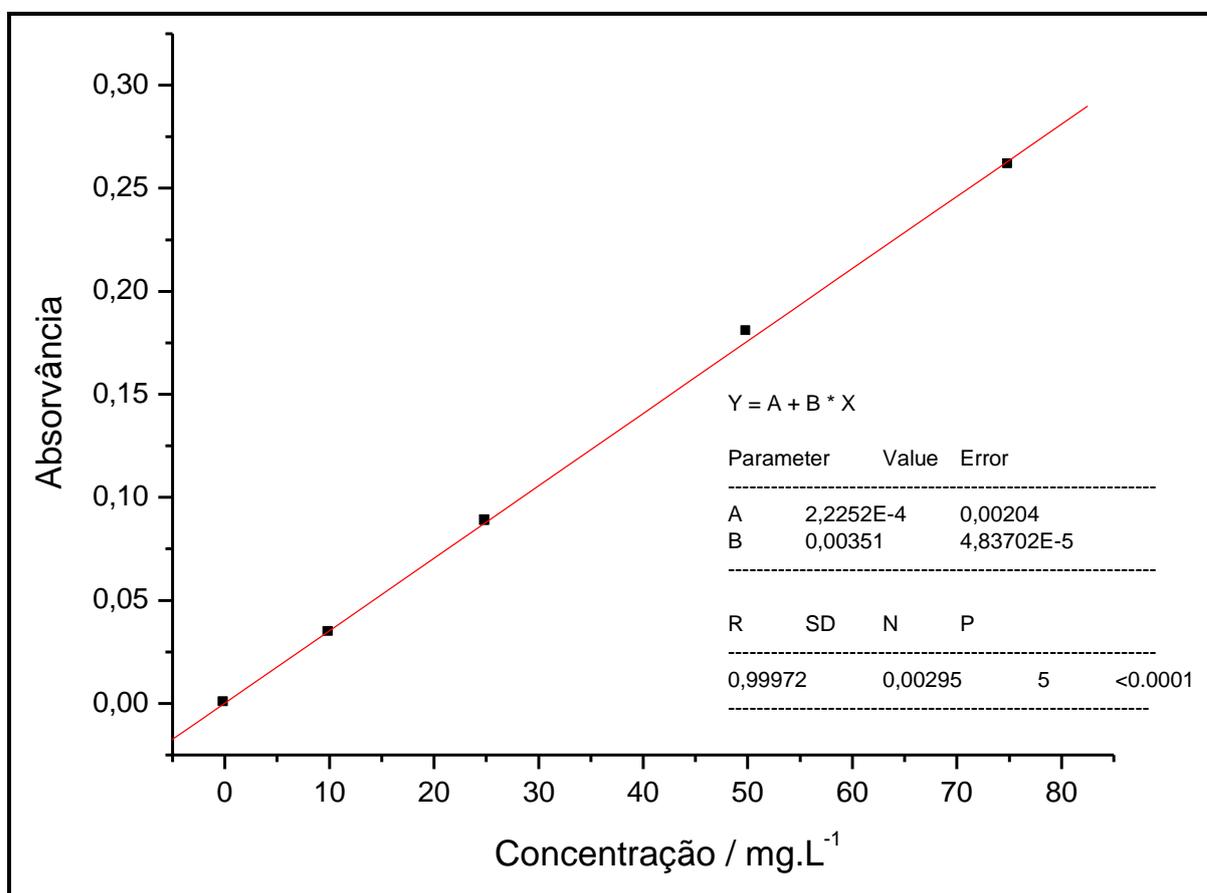


FIGURA 5.9. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA FERRO(III)

A **Figura 5.10** mostra as isotermas de adsorção de ferro(III) obtidas para as amostras PET, MA30, MB30 e MN30. Elas assemelham-se as isotermas obtidas para o ferro(II), com um pequeno aumento inicial no valor de q , seguido de um decréscimo até valores negativos e posterior aumento, criando uma curva com a forma bastante diferente daquela esperada para uma isoterma de adsorção.

De fato, as isotermas de adsorções de ferro(III) foram as que mais divergiram do que era esperado. Os valores das adsorções não parecem depender do número de sítios ácidos, de forma que possivelmente não representam uma adsorção química. Assim como no caso do ferro(II), a forma destas isotermas derivam possivelmente de interferentes, como a precipitação de hidróxidos de ferro.

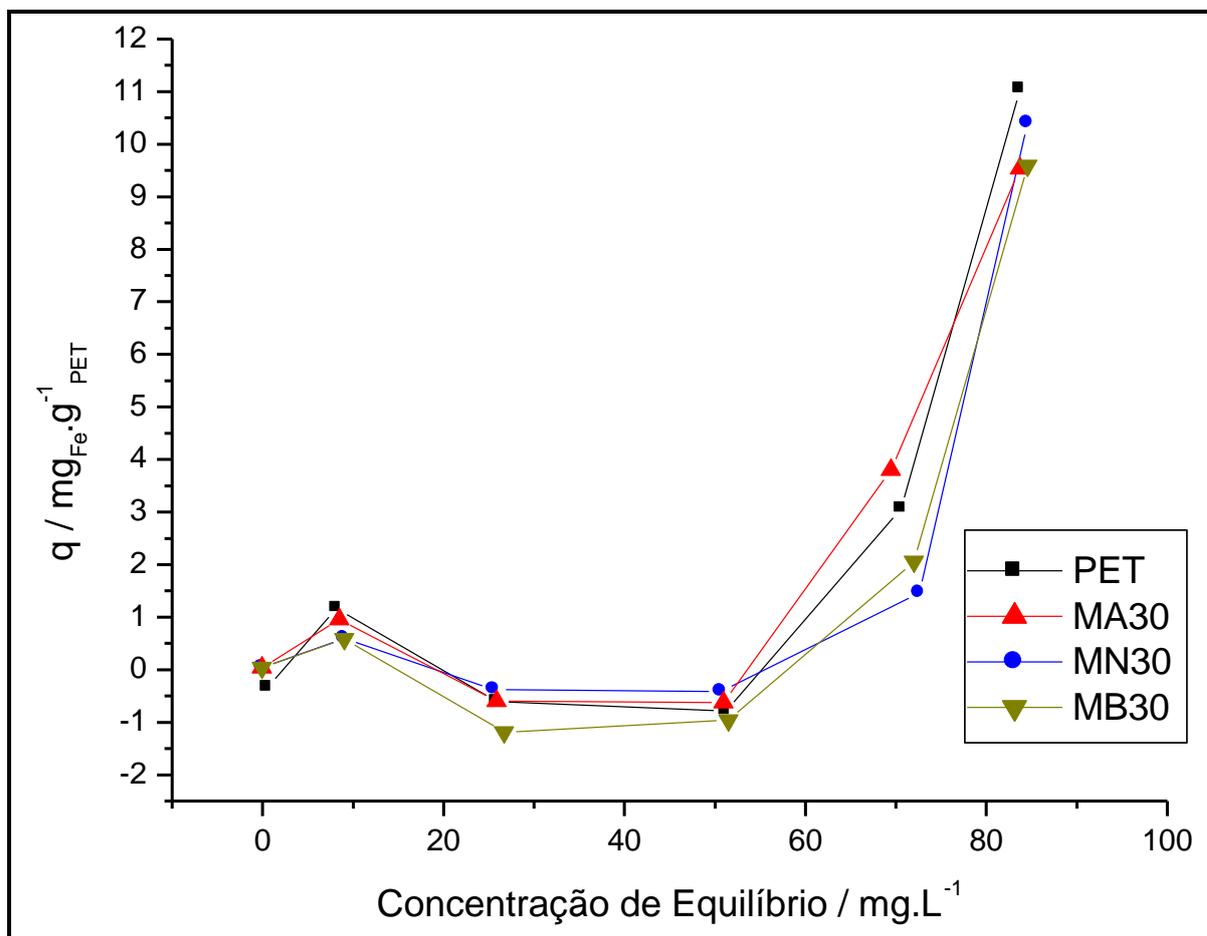


FIGURA 5.10. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FERRO(III) PELAS AMOSTRAS HIDROLISADAS POR 30 MINUTOS E PARA O PET ORIGINAL

Adsorção de Cromo(III):

Por fim, foram também realizados testes de adsorção de cromo(III) pelas amostras de PET e de PET hidrolisado durante trinta minutos de refluxo (MA30, MB30 e MN30). Para a quantificação destes íons através da espectrometria no UV-Visível foi necessário o uso de EDTA como agente complexante, seguindo o procedimento descrito no Item 3.8.1 (p.28).

O valor de λ_{\max} encontrado para o complexo cromo(III)-EDTA foi de 522 nm, e neste comprimento de onda é que foram realizadas todas as medidas. As concentrações iniciais de cromo foram limitadas a até 250 mg.L⁻¹ porque, para valores acima deste, começa a haver um desvio, embora pequeno, da Lei de Beer. A **Figura 5.11** mostra a curva de calibração para o complexo cromo-EDTA obtida a partir de soluções de até 250 mg.L⁻¹ de cromo (antes da adição do EDTA).

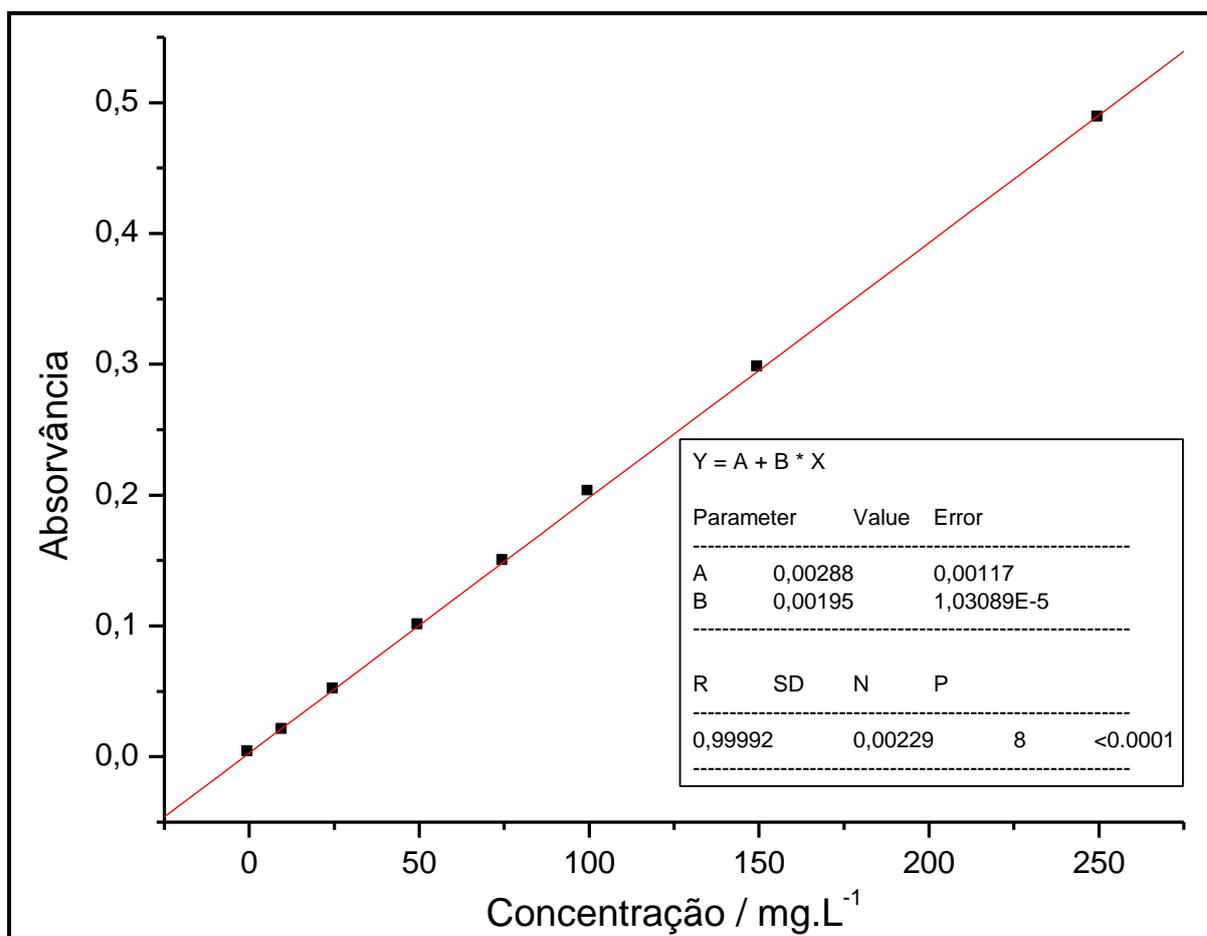


FIGURA 5.11. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O COMPLEXO CROMO(III)/EDTA

Apesar da linearidade da curva de calibração acima, a adsorção do cromo pelo PET também dá origem a isotermas atípicas (**Figura 5.12**), similares àquelas obtidas para a adsorção de azul de metileno.

Para o caso das amostras MB30 e, especialmente, MA30 ocorre um aumento no valor de q , como em uma isoterma típica, até a concentração de 25 a 50 mg.L^{-1} , quando há uma queda abrupta neste valor e a curva passa a comportar-se como uma isoterma de adsorção limitada por difusão. Para as amostras PET e MN30 ocorre uma queda no valor de q em concentrações de $\approx 25\text{mg.L}^{-1}$, seguida de um novo aumento em $\approx 50\text{mg.L}^{-1}$ e nova queda, quando as isotermas passam a se comportar como aquela da amostra MB30. Apesar de algumas diferenças, todas as isotermas convergem para um mesmo ponto em concentrações de $\approx 250 \text{mg.L}^{-1}$, com q de 2,8-3,2 $\text{mg}_{\text{Cr}}\cdot\text{g}_{\text{PET}}^{-1}$.

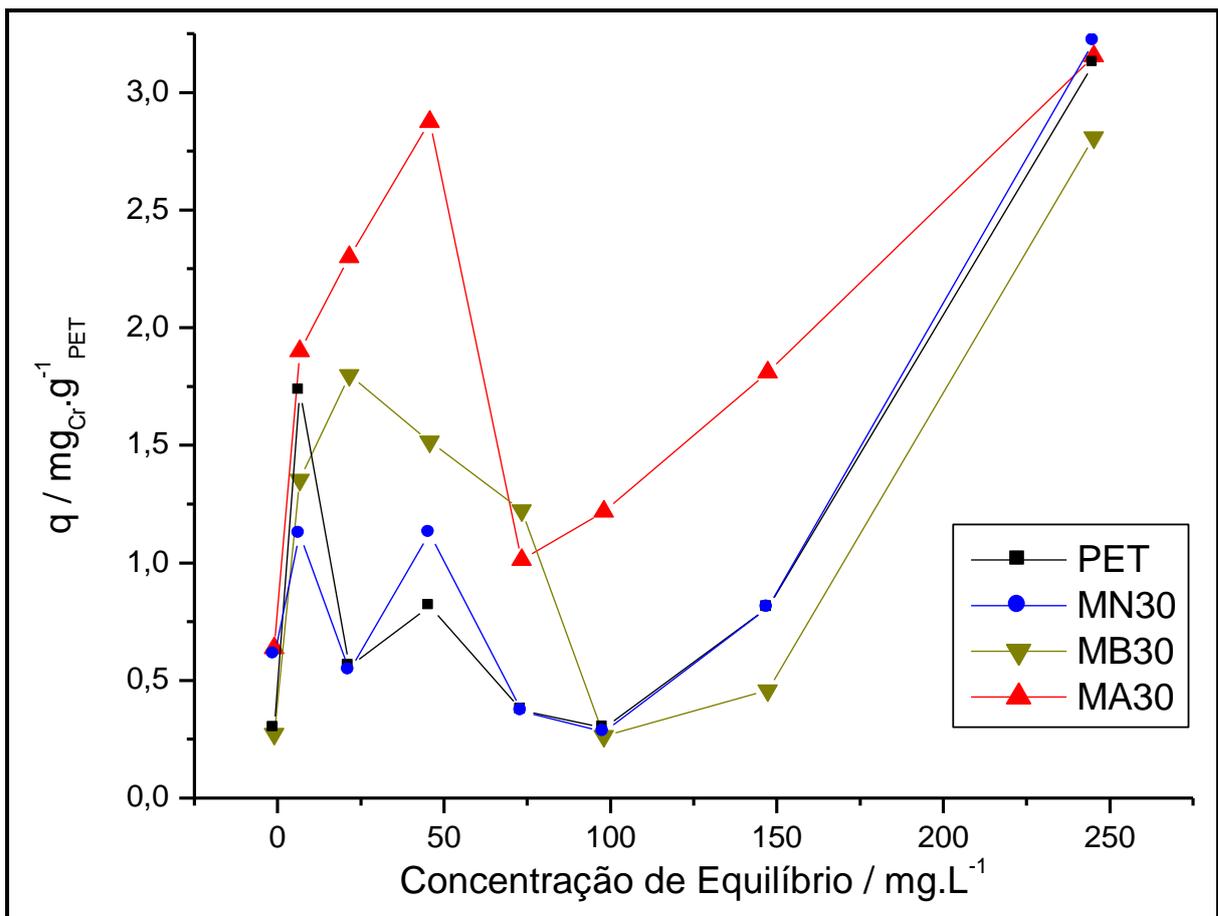


FIGURA 5.12. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CROMO(III) PELAS AMOSTRAS HIDROLISADAS POR 30 MINUTOS E PARA O PET ORIGINAL

Para tentar esclarecer um pouco este comportamento atípico do PET, algumas amostras adsorvidas com cromo foram submetidas a um teste de “readsorção”.

A readsorção de cromo foi realizada segundo o procedimento a seguir: as amostras deixadas previamente por 24 horas em adsorção na solução de cromo(III) de concentração 50 mg.L^{-1} foram colocadas em contato com uma solução de cromo(III) de concentração 75 mg.L^{-1} por outras 24 horas. O oposto sendo feito com as amostras deixadas previamente em adsorção em solução de 75 mg.L^{-1} de cromo(III), que foram deixadas outras 24 horas em solução de 50 mg.L^{-1} de cromo(III).

Este teste foi realizado para saber se uma amostra que já tenha adsorvido cromo iria desorvê-lo ao ficar em contato com uma solução mais concentrada, e se uma amostra que esteve em contato com uma solução mais concentrada irá adsorver mais cromo ao entrar em contato com uma solução mais diluída, como é sugerido pelas isotermas. Ou seja, este teste teve como intenção verificar a reversibilidade do processo de adsorção/desorção de cromo observado nas isotermas.

Os resultados destes testes são mostrados nas **Figura 5.13** e **Figura 5.14** (p.107). Observa-se que as amostras previamente em contato com a solução de cromo de concentração mais baixa (50 mg.L^{-1}) “desorve” o cromo quando em contato com soluções mais concentradas (75 mg.L^{-1}). O oposto ocorre com as amostras primeiramente colocadas em solução de cromo de concentração maior (75 mg.L^{-1}), que adsorvem mais cromo(III) quando são posteriormente colocadas em contato com solução de concentração menor (50 mg.L^{-1}).

Estes resultados indicam que, qualquer que seja a mudança ocorrida nas amostras para que elas desorvam cátions ao passar de uma determinada concentração destes cátions para outra maior, ao invés de adsorver (como seria esperado), é um processo reversível.

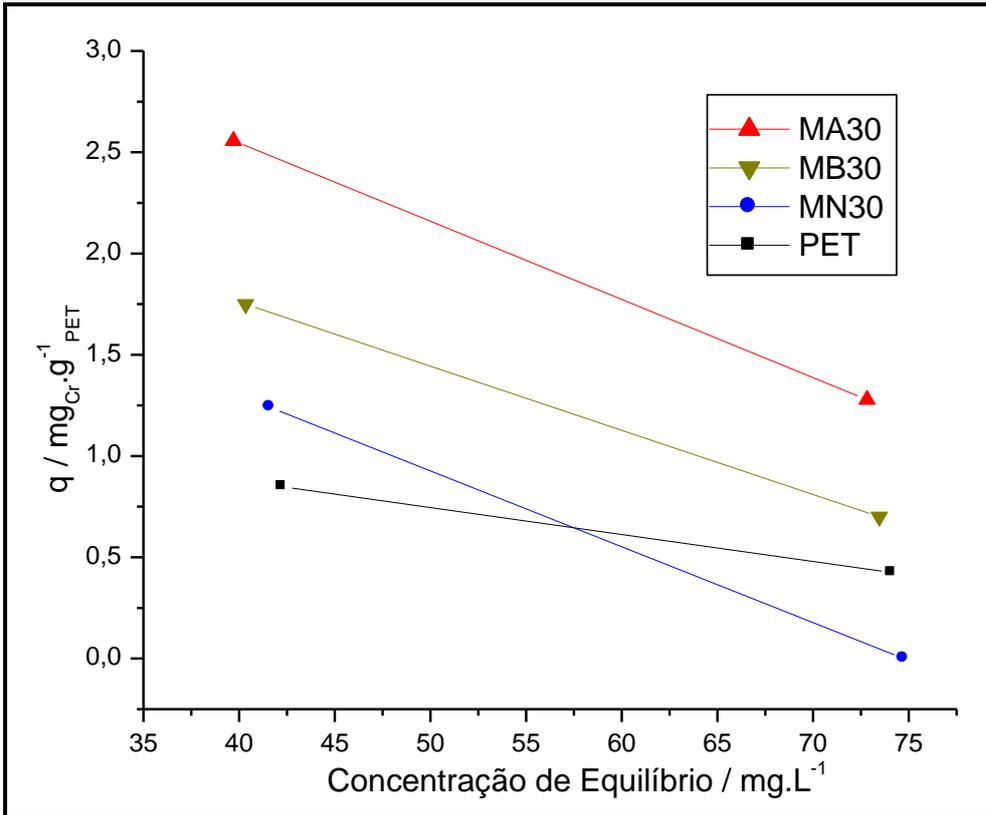


FIGURA 5.13. READSORÇÕES DE CROMO: PRIMEIRAMENTE EM SOLUÇÃO DE CROMO 50 MG.L⁻¹ E POSTERIORMENTE EM 75 MG.L⁻¹.

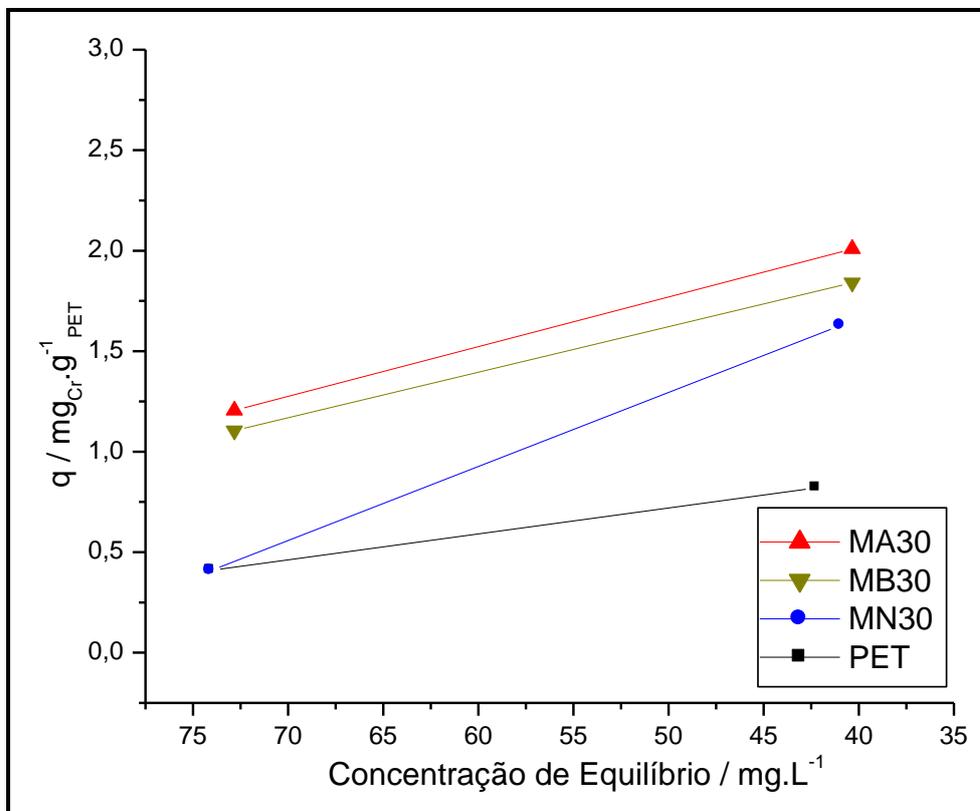


FIGURA 5.14. READSORÇÕES DE CROMO: PRIMEIRAMENTE EM SOLUÇÃO DE CROMO 75 MG.L⁻¹ E POSTERIORMENTE EM 50 MG.L⁻¹.

Interpretação da atipicidade das isotermas

Explicar o comportamento atípico observado para as isotermas de adsorção, não somente de cromo (III), mas dos demais íons é algo difícil. Diversas suposições foram feitas, mas não há dados suficientes para comprovar ou descartar nenhuma delas. Algumas destas propostas serão mostradas a seguir, mas apenas como suposições.

A primeira idéia é a de precipitação de algum sal ou hidróxido do íon. Entretanto, observando-se as curvas de calibração, esta precipitação não ocorre nas soluções puras dos íons. Tal precipitação, se ocorre, é influenciada pela presença da amostra. Além disso, a atipicidade ocorre para diversos cátions diferentes, o que também sugere que o que quer que cause esta mudança no formato da curva depende principalmente da amostra, e não do cátion. De qualquer modo, para o caso dos íons ferro(II) e ferro(III), onde em alguns casos foi possível observar a formação de precipitado (possivelmente hidróxidos de ferro), a precipitação parece ser o fator determinante da atipicidade das isotermas.

Uma outra suposição é que partículas de PET ou de oligômeros produzidos durante a hidrólise, ficariam em suspensão na solução quando esta atinge um valor crítico de força iônica, ou seja, quando há uma determinada concentração de cargas na solução. Contra esta suposição temos o fato de que a atipicidade das isotermas ocorre também para as amostras de PET original, nas quais não haveriam tais oligômeros ou partículas de PET.

Uma terceira suposição é que, a partir de uma determinada concentração de cargas na superfície ou internamente a matriz polimérica, ocorreria uma mudança na estrutura polimérica (talvez uma reorganização das cadeias), o que torna os sítios ácidos inacessíveis e provoca a saída de todos os cátions já adsorvidos. A partir deste ponto, a adsorção passa a ser dependente da solubilidade e capacidade de difusão dos cátions na matriz polimérica, em um processo de adsorção puramente física.

Todas as três propostas acima são apenas suposições para tentar explicar o comportamento atípico das isotermas de adsorção das amostras de PET, não havendo qualquer comprovação para qualquer uma delas.

Numa tentativa de esclarecer, ao menos em parte, o comportamento das isotermas foram realizadas análises através de TMA de algumas amostras após a adsorção de diferentes concentrações de cromo(III). Se realmente ocorre uma mudança na estrutura polimérica devido ao contato com soluções com determinada concentração de cátions, esta mudança poderia ser observada através das propriedades mecânicas do PET, como em sua transição vítrea.

As curvas TMA obtidas para tais amostras são mostradas na **Figura 5.15** (p.110) e na **Figura 5.16** (p.111). Observa-se que em todos os casos ocorrem mudanças na forma geral da curva TMA, sendo estas mudanças mais visíveis no caso das amostras MN30 e MB30.

Para a amostra PET, observa-se uma alteração no grau de expansão logo após a T_g , e também um pequeno deslocamento do valor da própria T_g para valores menores do que o do PET original puro.

Mudanças na posição da T_g e T_s , bem como nas inclinações das curvas antes e após estas temperaturas, foram observadas para todas as amostras. Apesar de não interpretadas completamente, tais mudanças sugerem que realmente há uma alteração na estrutura do PET devido à adsorção de cátions.

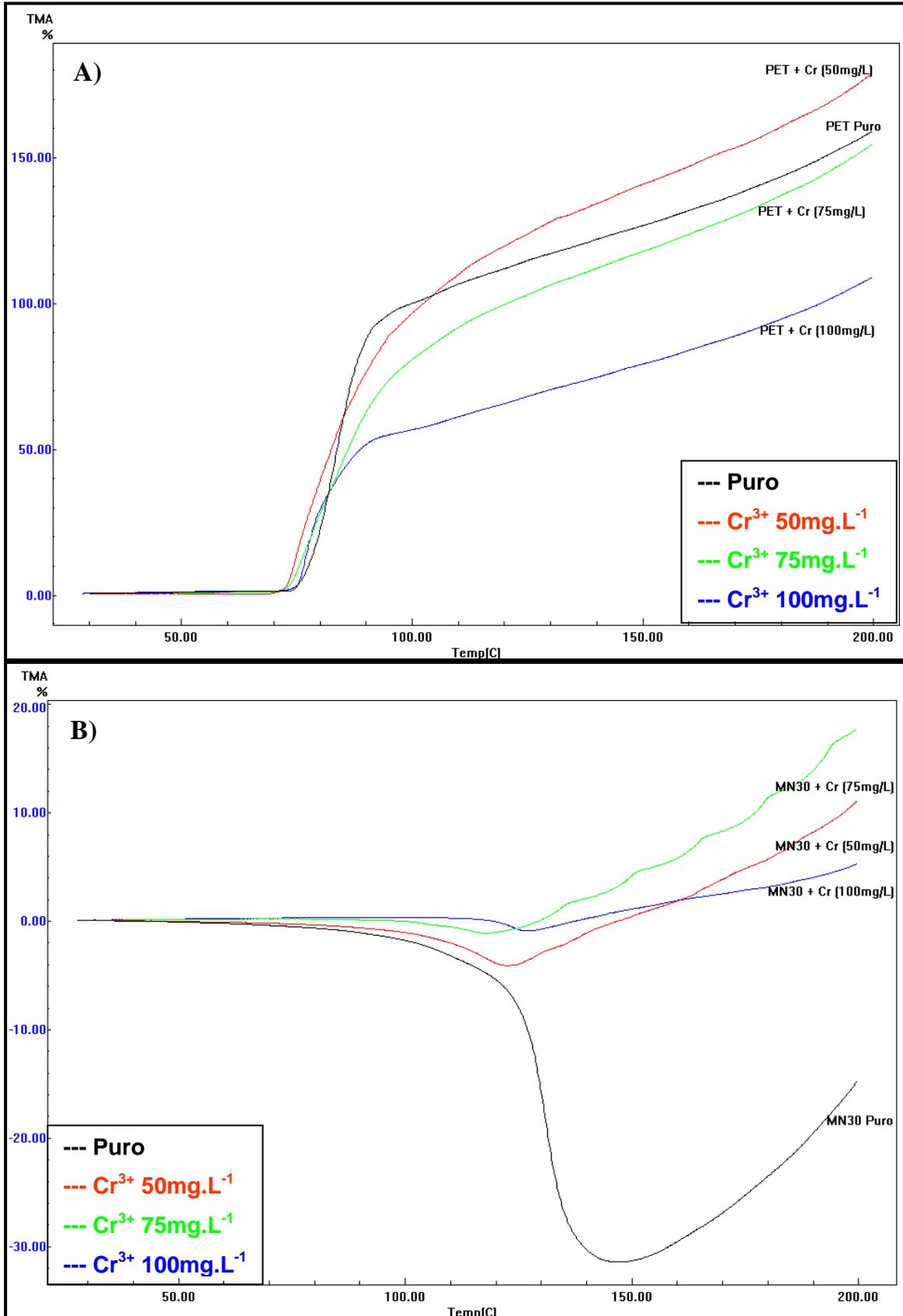


FIGURA 5.15. CURVAS DE TMA OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS PET (A) E MN30 (B), ANTES E APÓS ADSORÇÃO DE CROMO (III) NAS CONCENTRAÇÕES DE 50, 75 E 100 MILIGRAMAS POR LITRO

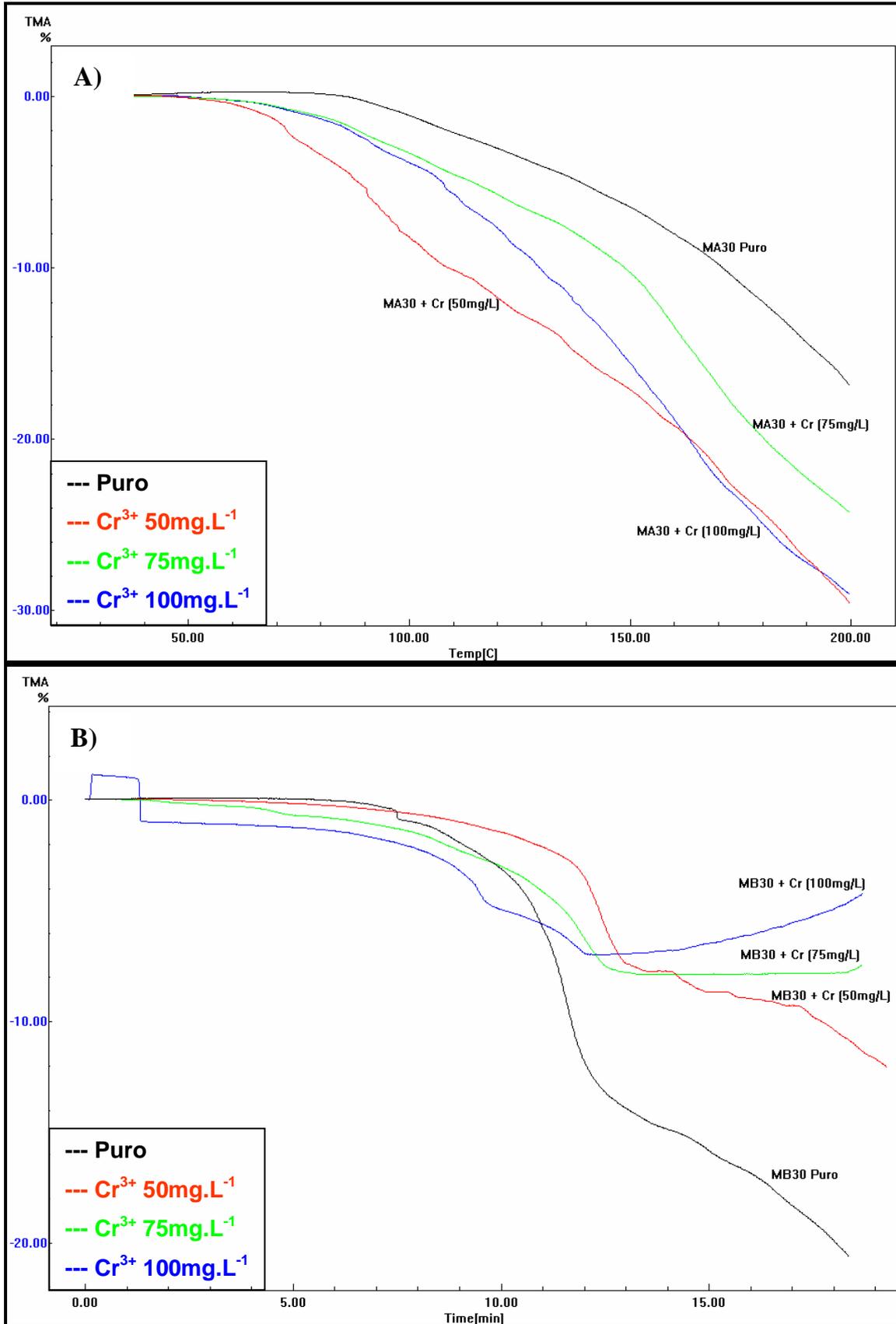


FIGURA 5.16. CURVAS DE TMA OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS MA30 (A) E MB30 (B), ANTES E APÓS ADSORÇÃO DE CROMO (III) NAS CONCENTRAÇÕES DE 50, 75 E 100 MILIGRAMAS POR LITRO

Talvez aquela que venha a ser a mais esclarecedora técnica para desvendar uma possível mudança estrutural nas amostras devido à adsorção de cátions seja a DRX. Amostras foram enviadas para serem analisadas por esta técnica, mas até o presente apenas alguns resultados foram obtidos. Entretanto, estes resultados preliminares já mostram um comportamento muito interessante.

Na **Figura 5.17** são mostrados os difratogramas de raios X obtidos para a amostra MA30, antes e após o teste de adsorção com soluções de 50 e 75 mg.L⁻¹ de cromo (III). Observa-se claramente que há uma variação na intensidade do pico principal, o que pode ser melhor visualizado na **Figura 5.18**.

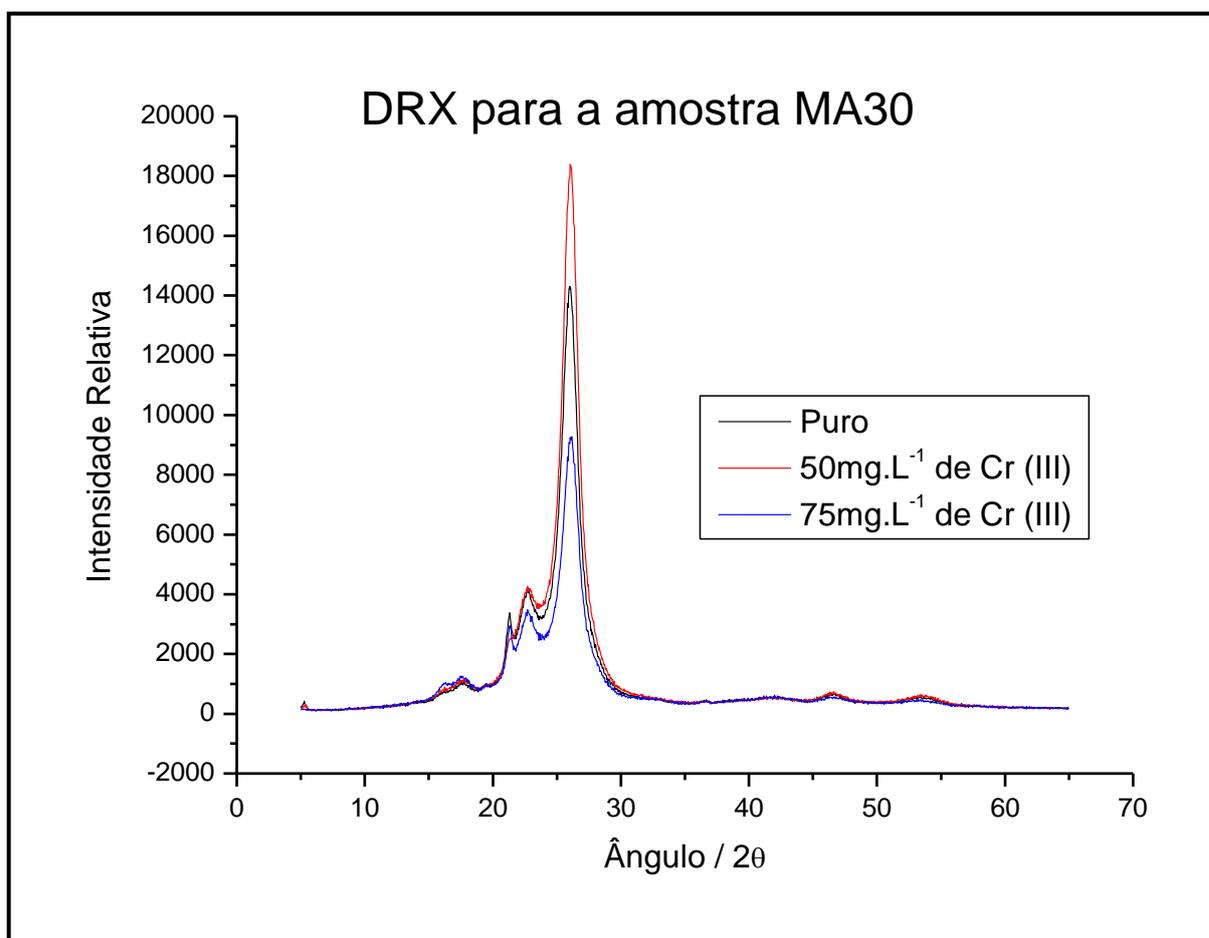


FIGURA 5.17. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDAS PARA A AMOSTRA MA30 ANTES E APÓS AO TESTE DE ADSORÇÃO EM SOLUÇÕES DE 50 E 75 MG.L⁻¹ DE CROMO (III).

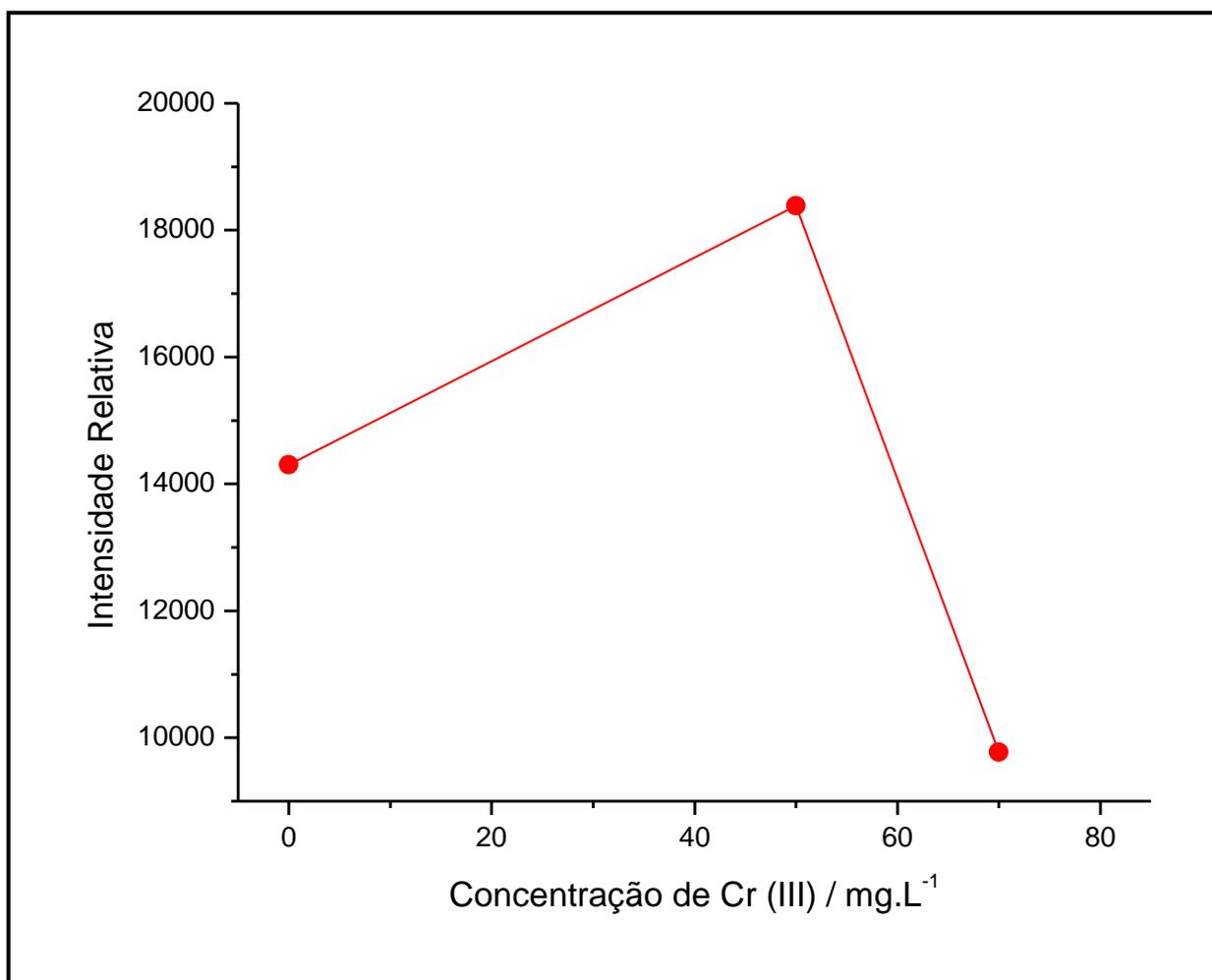


FIGURA 5.18. CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS MA30 ANTES E APÓS O TESTE DE ADSORÇÃO DE CROMO (III) EM CONCENTRAÇÕES DE 50 E 75 MG.L⁻¹.

Observa-se que há, após o teste de adsorção em solução de cromo (III) com concentração de 50 mg.L⁻¹ ocorre um aumento na cristalinidade do material. Este aumento era esperado, estando associado a uma maior interação entre as cadeias hidrolisadas devido a presença de cargas em seu interior.

Entretanto, observa-se que para a amostra submetida a adsorção em solução de cromo (III) 75 mg.L⁻¹ ocorre, ao contrário, uma redução na cristalinidade. Isto confirma que de fato ocorre uma mudança estrutural no PET devido a adsorção de cátions, e esta mudança leva a um PET mais amorfo (menos cristalino).

Embora a mudança estrutural ocorrida não possa ter sido explicada até o presente momento, ela poderia ser a causa do fenômeno de desorção observadas nas isotermas de adsorção de cátions.

5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados dos testes de adsorção apresentados neste capítulo mostram que o PET hidrolisado possui certa capacidade de adsorção de espécies catiônicas. Embora tal capacidade seja ainda inferior às das resinas de troca iônica comerciais, estes resultados demonstram a potencialidade do uso do PET como base para a produção de uma resina de troca catiônica.

As principais conclusões obtidas através dos resultados apresentados neste capítulo são:

- ⇒ Todas as amostras de PET, original ou hidrolisadas, seja em meio ácido, básica ou neutra, apresentaram baixa área superficial (menor que $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Este resultado pode ser um limitante na aplicação do PET hidrolisado como RTI;
- ⇒ O PET hidrolisado apresenta uma capacidade de adsorção de cátions e, embora tal adsorção ainda seja inferior à das resinas comerciais, este resultado indica que é possível a aplicação do PET para a remoção destes íons em meio aquoso;
- ⇒ A capacidade de adsorção foi máxima, em termos de mmol, foi observada para o cádmio ($\approx 0,20 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{MA30}}$). Este valor corresponde a $\approx 35\%$ do número total de sítios ácidos da amostra (medidos por titulação). Isto indica que apenas parte dos sítios ácidos da amostra estão realmente disponíveis para a adsorção de íons maiores. Isto foi confirmado pela adsorção de AM ($0,033 \text{ mmols.g}^{-1}_{\text{MA30}}$), que por ser um cátion grande não é capaz de penetrar nos poros e/ou difundir pela matriz polimérica e atingir os sítios ácidos mais internos;
- ⇒ As isotermas de adsorção dos íons ferro(II) e ferro(III) apresentaram um comportamento atípico e que pode indicar a precipitação destes íons na presença do PET;

- ⇒ As isotermas de adsorção de AM, cromo(III) e zinco(II) também mostraram comportamento atípico, mas diferente daquele apresentado pelos íons de ferro. Elas se iniciam como uma isoterma comum, mas o valor de q decresce abruptamente a partir de determinado valor de concentração de equilíbrio, que varia de caso para caso, chegando a valores próximos de zero. Depois os valores de q voltam a subir, mas de maneira atípica;
- ⇒ A atipicidade das isotermas sugerem que há alguma mudança no PET ou no meio que alterem a adsorção dos cátions. Três das hipóteses sugeridas para explicar este comportamento são: precipitação dos cátions; partículas de PET ou de oligômeros em suspensão ou alteração na estrutura da matriz polimérica;
- ⇒ Análises por TMA de algumas amostras adsorvidas sugerem que pode realmente estar ocorrendo uma mudança estrutural no PET relacionada à adsorção/desorção dos cátions.
- ⇒ Análises preliminares por DRX indicam que de fato ocorre uma mudança na cristalinidade da amostra MA30 submetida a adsorção de cromo (III), com um inicial aumento da cristalinidade, mas seguida de uma redução considerável desta cristalinidade.
- ⇒ Até o presente momento não é possível dar uma explicação completa e coerente para as isotermas de adsorção de cátions pelas amostras de PET, original ou hidrolisado, e mais estudos são necessários para interpretar a capacidade de adsorção destes materiais antes de ser possível sua aplicação como uma resina de troca iônica.

Conclusões Finais

六

6. CONCLUSÕES FINAIS

A investigação detalhada dos processos de hidrólise ácida, alcalina e neutra, através das mais diversas técnicas, permitiu observar diferenças entre estes três tipos de hidrólise, bem como formular mecanismos que explicam estas diferenças. A compreensão destes mecanismos é o primeiro passo para o uso da hidrólise parcial como etapa inicial de transformação dos dejetos de PET em materiais de importância tecnológica.

Apesar das titulações e dos testes de adsorção de cátions mostrarem que os materiais produzidos possuem capacidade de troca iônica inferior às resinas comerciais, foi demonstrado a possibilidade de produzir trocadores iônicos baratos a partir de dejetos de PET.

A etapa de funcionalização dos produtos de hidrólise, inicialmente proposta entre os objetivos específicos, não pode ser realizada. Isto ocorreu devido exatamente às diferenças observadas nas hidrólises parciais, o que exigiu maior estudo. Entretanto, a maior compreensão de como ocorre o processo de hidrólise e os estudos de adsorção de cátions pelo PET hidrolisado certamente darão uma grande contribuição aos estudos futuros de funcionalização e aplicação do PET funcionalizado, não somente como resina de troca iônica, mas também em outras aplicações.

De maneira geral, os objetivos propostos foram cumpridos, com exceção da funcionalização do PET hidrolisado. E, apesar de não ter se chegado a um material definitivo e com aplicação tecnológica direta a partir de dejetos de PET, este estudo contribui de forma importante para o desenvolvimento do mesmo.

Referências

7

7. REFERÊNCIAS

1. KIRK, OTHIMER (ED.); **Encyclopedia of Chemical Technology**; 3rdEd., New York: John Wiley & Sons; v. 13, 1981.
2. WHINFIELD, J. R.; DICKINSON, J.T.; UK Patent No. 578079, 1946.
3. DODBIBA, G.; HARUKI, N.; SHIBAYAMA, A.; MIYAZAKI, T.; FUJITA, T.; **Combination of sink-float separation and flotation technique for purification of shredded PET-bottle from PE ou PP flakes**; *Int. J. Miner. Process.*, v. 65, p. 11-29, 2002.
4. PASZUN, D.; SPYCHAJ, T.; **Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)**; *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 1973-83, 1997.
5. CHIKARA KAWAMURA; KEI ITO, REIJIRO NISHIDA; ICHIRO YOSHIHARA, NOBUSHIGE NUMA; **Coating resins synthesized from recycled PET**; *Progress in Organic Coating*, v. 45, p. 185-191, 2002.
6. GUOXI XI; MAIXI LU; CHEN SUN.; **Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate)**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, p. 117-20, 2005.
7. BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M.A.; ALVAREZ, R.; **PET Recycling for the modification of precursors in carbon materials manufacture** ; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 73, p. 41-47, 2005.
8. PARRA, J.B.; ANIA, C.O.; ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PIS, J.J.; **High value carbon materials from PET recycling** ; *Applied Surface Science*, v. 238, p. 304-8, 2004.

9. LÁSZLÓ, K; SZÜCS, A.; **Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions;** *Carbon*, v. 39, n. 13, p. 1945-1953, 2001.
10. TAKAO MASUDA; YASUO MIWA; ATISUSHI TAMAGAWA; SHIN R. MUKAI; KENJI HASHIMOTO; YUICHI IKEDA; **Degradation of waste poly(ethylene terephthalate) in a steam atmosphere to recover terephthalic acid and to minimize carbonaceous residue;** *Polymer Degradation and Stability*, v. 58, p. 315-20, 1997.
11. MARTÍN-GULLÓN, I.; ESPERANZA, M.; FONT, R.; **Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET);** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, p. 635-650, 2001.
12. EDGE, M.; ALLEN, N.S.; HE, J.H.; DERHAM, M.; **Physical aspects of the thermal and hydrolytic ageing of polyester, polysulphone and polycarbonate films;** *Polymer Degradation and Stability*, v. 44, p. 193-200, 1994.
13. HOLLAND, B.J.; HAY, J. N.; **The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis - Fourier transform infrared spectroscopy;** *Polymer*, v. 43, p. 1835-47, 2002.
14. HOLLAND, B.J.; HAY, J.N.; **The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation;** *Thermochimica acta*, v.338, p. 253-73, 2002.
15. ALLEN, N.S.; EDGE, M.; MOHAMMADIAN, M.; **UV and thermal hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): importance of hydroperoxides and benzophenone end groups;** *Polymer Degradation and Stability*, v. 41 (2), p. 191-96, 1993.

16. McNEILL, I.C.Ç BOUNEKHEL, M.; **Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly(alkyleneterephthalates)**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 34, n. 1-3, p. 187-204, 1991.
17. MONTAUDO, G.; PUBLISI, C.; SAMPERI, F.; **Primary thermal degradation mechanism of PET and PBT**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 42, n. 1, p. 13-28, 1993.
18. BOTELHO, G.; QUEIRÓS, A.; LIBERAL, S.; GIJSMAN, P.; **Studies on thermal and termo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate)**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 39-48, 2001.
19. VILLAIN, F.; COUDANE, J.; VERT, M.; **Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 43, p. 431-40, 1994.
20. VILLAIN, F.; COUDANE, J.; VERT, M.; **Thermal degradation of polyethylene terephthalate: study of polymer stabilization**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 49, p. 393-397, 1995.
21. BIKIARIS, D.N.; KARAYANNIDIS, G.P.; **Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, n. 2, p. 213-18, 1999.
22. FERREIRA, G. L.; PEREIRA, R. M.; MOURA, F. C. C.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M.; **Hidrólise Catalítica de Dejetos de PET: Obtenção de Etilenoglicol para a Produção de Insumos Químicos** *In: 12° CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*, Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, p. 973-976, 2003.

23. LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J.; **Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 46, p. 319-24, 1994.
24. LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J.; **Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study**; *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, p. 385-389, 1999.
25. SAMMON, C.; YARWOOD, J.; EVERALL, N.; **An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films**, *Polymer Degradation and Stability*, v. 67, p. 149-58, 2000.
26. TOSHIAKI YOSHIOKA; NOBUCHIKA OKAYAMA; AKITSUGU OKUWAKI; **Kinetics of hydrolysis of PET powder in nitric acid by a modified shrinking-core model**; *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 336-40, 1998.
27. TOSHIAKI YOSHIOKA; TSUTOMU MOTOKI; AKITSUGU OKUWAKI; **Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shinking-core model**; *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 75-9, 2001.
28. GÜÇLÜ, G.; YALÇMYUVA, T.; ÖZGÜMÜS S.; ORBAY, M.; **Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry**; *Thermochimica acta*, v. 404, p. 193-205, 2003.
29. BALLARA, A.; VERDU, J.; **Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate** ; *Polymer Degradation and Stability*, v. 26, n. 4, p. 361-74, 1989.
30. CAGIAO, M.E.; CALLEJA, F.J.B.; VANDERDONCKT, C.; ZACHMANN, H.G.; **Study of the morphology of semicrystalline poly(ethylene terephthalate) by hydrolysis etching** ; *Polymer*, v. 34, n. 10, p. 2024-29, 1993.
31. GOLIKE, R.C.; LASOSKI, S.W.; **Kinetic of Hydrolysis of Polyethylene terephthalate films**; *Journal of Phisical Chemistry*, v. 64, n. 1, p. 895-98, 1960.

32. RAVENS, D.A.S.; **The chemical reactivity of poly(ethylene terephthalate): heterogeneous hydrolysis by hydrochloric acid**; *Polymer*, v. 1, p. 375-83, 1960.
33. HIDEKI KUROKAWA, MASA-AKI OHSHIMA, KAZUO SUGIYAMA, HIROSHI MIURA; **Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium tiisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol**; *Polymer Degradation and Stability*, v.79, p.529-33, 2003.
34. GÜBITZ, G.M.; PAULO, A.C.; **New substrates for reliable enzymes: enzymatic modification of polymers**; *Current Opinion in Biotechnology*, 14, p. 577-82, 2003.
35. BOUMA, K.; GROOT, G.M.M.; FEIJEN, J.; GAYMANS, R.J.; **Polyesteramides based on PET and nylon 2,T. Part 2. Synthesis and termal stability**; *Polymer*, v. 41, p. 2727-35, 2000.
36. BOUMA, K.; WIT, G.; LOHMEIJER, J.H.G.M.; GAYMANS, R.J.; **Polyesteramides based on PET and nylon 2,T. Part 3. Properties**; *Polymer*, v. 41, p. 3965-74, 2000.
37. KENWRIGHT, A.M.; PEACE, S.K.; RICHARDS, R.W.; BUNN, A.; MACDONALD, W.A.; **Transterification in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalene 2,6-dicarboxylate) blends; the influence of hydroxyl end groups**; *Polymer*, v. 40, p. 5851-56, 1999.
38. KENWRIGHT, A.M.; PEACE, S.K.; RICHARDS, R.W.; BUNN, A.; MACDONALD, W.A.; **End group modification in poly(ethylene terephthalate)**; *Polymer*, v. 40, p. 2035-40, 1999.

39. MARCHAND-BRYNAERT, J.; DELDIME, M.; DUPONT, I.; DEWEZ, J.-L.; SCHNEIDER, Y.-J.; **Surface functionalization of poly(ethylene terephthalate) film and membrane by controlled wet chemistry: Chemical characterization of carboxylated surfaces**; *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 173, p. 236-44, 1995.
40. MOUGENOT, P.; KOCH, M.; DUPONT, I.; SCHNEIDER, Y.; MARCHAND-BRYNAERT, J.; **Surface functionalization of polyethylene terephthalate film and membranes by controlled wet chemistry**; *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 177, p. 162-70, 1996.
41. PAPKE, N.; KARGER-KOCSIS, J.; **Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly(ethylene terephthalate) blends: effect of rubber type and dynamic curing**; *Polymer*, v. 42, p. 1109-20, 2001.
42. YOSHIDA, M.I.; BELLIS, V.M.; **Análise Térmica e suas Aplicações**; Belo Horizonte - Brasil: UFMG, 2001.
43. WIEDEMANN, H. G.; MCKARNS, T. **Thermal characteristics of polymer fibers**; *Thermochimica acta*, v. 169, p. 1-13, 1990.
44. YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G.; ATVARIS, T.D.Z.; **O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em Química (físico-química)**; *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 330-34, 2002.
45. ALVES, N.M.; MANO, J.F.; BALAGUER, E.; MESSEGUER DUEÑAS, J.M.; GÓMEZ RIBELLES, J.L.; **Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): a DSC study**; *Polymer*, v. 43, p. 4111-22, 2002.
46. PEREIRA, J. R. C.; PORTER, R. S.; **Extrusion drawn amorphous and semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): 3. Linear thermal expansion analysis**; *Polymer*, v. 25, p. 569-76, 1984.

47. HINRICHSEN, G.; LUEDECKE, W.; SPRINGER, H.; **Thermal-mechanical analysis of drawn poly(ethyleneterephthalate) and poly(amide) films;** *Thermochimica acta*, v. 61, p. 161-68, 1983.
48. BLEICHER, L.; SASAKI, J.M.; **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais;**
49. AZÁROFF, L.V.; **Elements of X-Ray Crystallograph;** McGraw-Hill Book Company, Inc.; 1968.
50. CULLITY, B.D.; **Elements of X-Ray Diffraction;** Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; 1956.
51. ARAUJO, A.S.; FERNANDES JÚNIOR, V.J.; DA SILVA, A. O.S.; DINIZ, J.C.; **Determinação da acidez de silicoaluminofosfatos por dessorção de amina via TG;** *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 47, n. 4, p. 352-57, 1998.
52. UREÑA, F.P.; GÓMEZ, M.F.; GONZÁLEZ, J.J.L.; TORRES, E.M.; **A new insight into the vibrational analysis of pyridine;** *Spectrochimica Acta Part A*, v. 59, p. 2815-39, 2003.
53. THIBAUT-STARYK, F.; GIL, B.; AIELLO, S.; CHEVREAU, T.; GILSON, J-P.; **In situ thermogravimetry in an infrared spectrometer: an answer to quantitative spectroscopy of adsorbed species on heterogeneous catalysts;** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 67, p. 107-12, 2004.
54. SCHREIBER, V. M.; SHCHEPKIN, D. N.; SOKORNOVA, T. V.; **Origin of Evans holes in the infrared spectra of strongly hydrogen-bonded complexes. Pyridine-acid systems;** *Journal of Molecular Structure*, v. 322, p. 217-21, 1994.
55. GLAZUNOV, V.P.; ODINOKOV, S.E.; **Infrared spectra of pyridinium salts in solution - I. The region of middle frequencies;** *Spectrochimica Acta*, v. 38A, n. 4, p. 399-408, 1982.

56. GLAZUNOV, V.P.; OKINOKOV, S.E.; **Infrared spectra of pyridinium salts in solution - II. Fermi resonance and structure of ν_{NH} bands**; *Spectrochimica Acta*, v. 38A, n. 4, p. 409-15, 1982.
57. ODINOKOV, S.E.; MASHKOVSKY, A.A.; NABIULLIN, A.A.; **Infrared spectra of pyridinium salts in solution - III. Associations of pyridinium salts with bases**; *Spectrochimica Acta*, v. 39A, n. 12, p. 1065-71, 1983.
58. BUSCH, O. M.; BRIJOUX, W.; THOMSON, S.; SCHÜTH, F.; **Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption: Possibilities and limitations**; *Journal of Catalysis*, v. 222, p. 174-79, 2004.
59. MARQUES, J.P.; GENER, I.; AYRAULT, P.; BORDADO, J.C.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, F.R.; GUISET, M.; **Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites**; *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 60, p. 251-62, 2003.
60. PALOMINO, G.T.; PASCUAL, J.J.C.; DELGADO, M.R.; PARRA, J.B.; AREÁN, C.O.; **FT-IR studies on the acidity of gallium-substituted mesoporous MCM-41 silica**; *Materials Chemistry and Physics*, v. 85, p. 145-50, 2004.
61. STEVENS JR., R.W.; CHUANG, S.S.C.; DAVIS, B.H.; **In situ infrared study of pyridine adsorption/desorption dynamics over sulfated zirconia and Pt-promoted sulfated zirconia**; *Applied Catalysis A: General*, v. 252, p. 57-74, 2003.
62. YUAN, P.; WU, D.Q., HE, H.P.; LIN, Z.Y.; **The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study**; *Applied Surface Science*, v. 227, p. 30-39, 2004.
63. RIVAS, B.L.; *Polimeros adsorbentes de iones metalicos con impacto en el medio ambiente*; in: “**Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**”; Capítulo 8. p. 133-38; España: CYTED, 2004.

64. KUNIN, R.; **Ion Exchange Resins** ; New York: John Wiley & Sons, 1958.
65. LUCY; C. A.; **Evolution of ion-exchange: from Moses to the Manhattan Project to Modern Time** ; *Journal of Chromatography A*, v. 1000, p. 711-24, 2003.
66. ABRAMS, I. M.; MILLAR, J. R.; **A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins** ; *Reactive & Functional Polymers*, v. 35, p. 7-22, 1997.
67. BÍBLIA SAGRADA, **Exodus. cap. 15. vers. 22-25.**
68. FRIES, J.; **Análisis de Trazas – Métodos fotométricos comprobados**; Darmstadt: Ed. Merck, 1971.
69. ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, C.L.; STEVENS, C.L.; **Química Orgânica**; 2ª.Ed., Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1978.
70. SILVERSTEIN, R. M.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª Ed., Rio de Janeiro: Ed. Guanabara-Koogan S.A., 1994.
71. SOLOMONS, T.W.G.; **Química Orgânica**. 6ª Ed., Rio de Janeiro: Ed. LTC S.A, 1996.
72. VOGEL, A.I.; **Análise Inorgânica Quantitativa: Incluindo Análise Instrumental Elementar**; 4ª Ed., Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1981

Anexos

八

ANEXO 1. CONDIÇÕES REACIONAIS E RESULTADOS DE PERDA DE MASSA E NÚMERO DE SÍTIOS ÁCIDOS DAS HIDRÓLISES DE PET REALIZADAS

Reação	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo de Refluxo (min)	Código	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% Perda de Massa	Sítios Ácidos (mmol.g ⁻¹)
A01	Ácido	125-135	15	PR15HNO3 00	2,01	1,13	43,8	---
A02	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 00	2,00	0,75	62,5	---
A03	Ácido	125-135	15	PR15HNO3 01	3,01	2,30	23,6	0,04044
A04	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 01	3,01	1,28	57,5	0,09002
A05	Ácido	125-135	5	PR05HNO3 01	2,98	2,96	0,7	0,00303
A06	Ácido	125-135	10	PR10HNO3 01	2,98	2,92	2,0	-0,00101
A07	Ácido	125-135	60	PR60HNO3 01	4,00	0,05	98,8	---
A08	Ácido	125-135	45	PR45HNO3 01	3,00	0,47	84,3	---
A09	Ácido	125-160	45	PR45HNO3 02	3,00	x	---	---
A10	Ácido	125-135	45	PR45HNO3 03	3,00	1,98	34,0	---
A11	Ácido	125-135	45	PR45HNO3 04	3,00	0,84	72,0	---
A12	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 02	3,00	2,03	32,3	---
A13	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 03	3,00	2,60	13,3	---
A14	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 04	3,00	1,20	60,0	---
A15	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 05	3,00	1,09	63,7	---
A16	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 06	3,00	1,01	66,3	---
A17	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 07	3,00	0,81	73,0	---
A18	Ácido	125-135	30	PR30HNO3 08	3,00	0,60	80,1	0,40449
A19	Ácido	125-130	30	PR30HNO3 09	3,00	2,68	10,7	---
A20	Ácido	128-132	30	PR30HNO3 10	3,00	2,88	4,1	0,07279
A21	Ácido	128-130	15	PR15HNO3 02	3,00	3,07	-2,2	---
A22	Ácido	127-136	15	PR15HNO3 03	3,00	3,08	-2,6	---
A23	Ácido	128-130	30	PR30HNO3 11	3,00	1,86	37,9	0,30572
A24	Ácido	126-132	30	PR30HNO3 12	3,00	1,55	48,4	0,41499
A25	Ácido	128-132	30	PR30HNO3 13	3,00	2,63	12,4	---
A26	Ácido	128-133	30	PR30HNO3 14	3,00	2,49	17,1	---

Anexo 1 (Continuação)

Reação	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo de Refluxo (min)	Código	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% Perda de Massa	Sítios Ácidos (mmol.g ⁻¹)
A27	Ácido	128-134	15	PR15HNO3 04	3,00	3,03	-1,1	0,14639
A28	Ácido	128-135	30	PR30HNO3 15	3,00	2,70	10,0	0,29087
A29	Ácido	136-140	30	PR30HNO3 16	3,00	1,86	38,0	0,82308
A30	Ácido	122-132	30	PR30HNO3 17	3,00	2,58	14,0	---
A31	Ácido	138-142	30	PR30HNO3 18	3,00	1,53	49,0	---
A32	Ácido	144-150	30	PR30HNO3 19	3,00	2,13	29,0	0,42393
A33	Ácido	150	30	PR30HNO3 20	3,00	0,74	75,3	0,41991
A34	Ácido	140-150	30	PR30HNO3 21	3,00	1,53	49,0	0,41742
A35	Ácido	140-143	30	PR30HNO3 22	3,00	2,00	33,3	0,90126
A36	Ácido	145-150	30	PR30HNO3 23	3,00	1,83	39,0	0,41101
A37	Ácido	143-150	30	PR30HNO3 24	3,04	2,13	29,9	0,87054
A38	Ácido	143-145	30	PR30HNO3 25	3,00	2,06	31,3	0,87523
A39	Ácido	142-145	5	PR5HNO3 02	3,00	2,95	1,7	0,12529
A40	Ácido	145	45	PR45HNO3 05	3,07	0,39	87,3	---
A41	Ácido	145	15	PR15HNO3 05	3,06	2,52	17,6	0,26577
A42	Ácido	145	45	PR45HNO3 06	3,08	1,79	41,9	0,96179
A43	Ácido	146	10	PR10HNO3 01	3,01	3,00	0,3	0,28025
A44	Ácido	144-145	15	PR15HNO3 06	3,08	2,94	4,5	0,36362
A45	Ácido	150	15	PR15HNO3 07	3,00	2,94	2,0	0,21566
A46	Ácido	147	45	PR45HNO3 07	3,07	1,53	50,2	0,89929
A47	Ácido	144	45	PR45HNO3 08	6,00	3,21	46,5	0,92399
B01	Alcalino	125-135	5	PR05NaOH 01	3,00	2,87	4,3	-0,01110
B02	Alcalino	125-135	10	PR10NaOH 01	3,00	2,74	8,7	-0,00956
B03	Alcalino	125-135	15	PR15NaOH 01	3,00	2,25	25,0	-0,00505
B04	Alcalino	125-135	30	PR30NaOH 01	3,00	2,04	32,0	-0,00914
B05	Alcalino	125-135	45	PR45NaOH 01	3,00	0,95	68,3	0,06913

Anexo 1 (Continuação)

Reação	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo de Refluxo (min)	Código	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% Perda de Massa	Sítios Ácidos (mmol.g ⁻¹)
B06	Alcalino	125-135	60	PR60NaOH 01	3,00	0,66	78,0	---
B07	Alcalino	125-135	45	PR45NaOH 02	3,00	0,90	70,0	---
B08	Alcalino	125-135	10	PR10NaOH 02	3,00	2,76	8,0	---
B09	Alcalino	125-135	30	PR30NaOH 02	3,00	1,46	51,3	---
B10	Alcalino	125-135	30	PR30NaOH 03	3,00	1,69	43,7	---
B11	Alcalino	125-135	30	PR30NaOH 04	3,00	1,92	36,0	---
B12	Alcalino	148-150	30	PR30NaOH 05	3,00	1,41	53,0	-0,00322
B13	Alcalino	150	30	PR30NaOH 06	3,02	1,22	59,6	-0,00403
B14	Alcalino	145-150	30	PR30NaOH 07	3,03	1,23	59,4	0,02360
B15	Alcalino	145-150	30	PR30NaOH 08	3,01	1,41	53,2	-0,00491
B16	Alcalino	148-150	30	PR30NaOH 09	3,02	1,45	52,0	0,02205
B17	Alcalino	150	30	PR30NaOH 10	3,00	1,50	50,0	0,01832
B18	Alcalino	145-150	45	PR45NaOH 03	3,01	0,75	75,1	-0,01939
B19	Alcalino	145-150	45	PR45NaOH 04	6,02	2,24	62,8	-0,01082
B20	Alcalino	147-150	10	PR10NaOH 03	3,01	2,51	16,6	-0,01341
B21	Alcalino	148-150	5	PR5NaOH 02	3,08	2,91	5,5	0,02610
B22	Alcalino	150	15	PR15NaOH 02	6,00	4,63	22,8	0,03407
B23	Alcalino	149-150	45	PR45NaOH 05	6,13	2,12	65,4	0,02024
B24	Alcalino	149	60	PR60NaOH 02	6,07	1,44	76,3	0,01717
N1	Nenhum	125-135	30	PR30H2O 01	3,00	2,98	0,7	-0,00302
N2	Nenhum	144	30	PR30H2O 02	3,00	2,92	2,7	0,01603
N3	Nenhum	145	5	PR05H2O 01	1,00	0,99	1,4	---
N4	Nenhum	145	60	PR60H2O 01	1,00	0,98	1,5	---
PET	x	x	x	PET-N	x	x	x	-0,00303

ANEXO 2: TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E OUTRAS PUBLICAÇÕES**PATENTE:**

ARAUJO, M.H.; MOURA, F.C.C.; LAGO, R.M.; ROSMANINHO, M.G.

Processo de Produção de Resinas de Troca Iônica a partir de Polímeros, especialmente Dejetos de Poliésteres e Poliamidas. Patente INPI, 2003

TRABALHOS APRESENTADOS:

JARDIM, E.O.; NEVES, E.G.; ROSMANINHO, M.G.; ARAUJO, M.H.; YOSHIDA, M.I.; LAGO, R.M.

Adsorção de espécies catiônicas no poli(etileno tereftalato) – PET parcialmente hidrolisado. In: XVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Lavras-MG.

ROSMANINHO, M.G.; YOSHIDA, M.I., ARAUJO, M.H.; LAGO, R.M.

Estudo da hidrólise parcial do poli(etilenotereftalato)(PET) por Análise Térmica. In: IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2004, Poços de Caldas.

TRABALHOS ACEITOS:

JARDIM, E.O.; LOIS, R.C.; ROSMANINHO, M.G.; ARAUJO, M.H.; YOSHIDA, M.I.; LAGO, R.M.

Uma nova proposta para o mecanismo de hidrólise do PET. In: XXVIII Reunião da Sociedade Brasileira de Química, a se realizar em Poços de Caldas-MG em Maio de 2005.